

# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ

FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

OPTIMALIZACE ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ STUDENÉ EMISE  
ELEKTRONŮ Z POVRCHU NCD

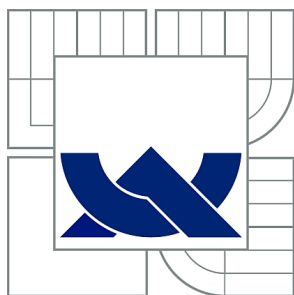
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

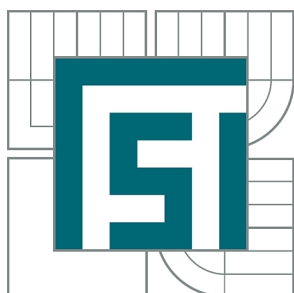
JAKUB PIASTEK

BRNO 2013





VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA STROJNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
ÚSTAV FYZIKÁLNÍHO INŽENÝRSTVÍ  
FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING  
INSTITUTE OF PHYSICAL ENGINEERING

## OPTIMALIZACE ZAŘÍZENÍ PRO MĚŘENÍ STUDENÉ EMISE ELEKTRONŮ Z POVRCHU NCD

OPTIMIZATION OF DEVICE FOR MEASUREMENT FIELD EMISSION FROM SURFACE CND

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

JAKUB PIASTEK

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

Ing. JINDŘICH MACH, Ph.D.

BRNO 2013





Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství

Ústav fyzikálního inženýrství

Akademický rok: 2012/2013

## **ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE**

student(ka): Jakub Piastek

který/která studuje v **bakalářském studijním programu**

obor: **Fyzikální inženýrství a nanotechnologie (3901R043)**

Ředitel ústavu Vám v souladu se zákonem č.111/1998 o vysokých školách a se Studijním a zkušebním řádem VUT v Brně určuje následující téma bakalářské práce:

### **Optimalizace zařízení pro měření studené emise elektronů z povrchu NCD**

v anglickém jazyce:

### **Optimization of device for measurement field emission from surface CND**

Stručná charakteristika problematiky úkolu:

Úkolem bakalářské práce bude provést rešeršní studii měření studené emise elektronů z povrchů a rešeršní studii metod přípravy povrchů vhodných pro studium studené emise elektronů. Student bude optimalizovat zařízení pro měření studené emise z povrchů polovodičových a kovových materiálů. Na tomto zařízení budou měřeny série ultratenkých vrstev NCD a jiných substrátů.

Cíle bakalářské práce:

- 1) Provedení rešeršní studie měření studené emise elektronů z povrchů.
- 2) Provedení rešeršní studie metod přípravy povrchu vhodných pro studium studené emise elektronů.
- 3) Optimalizace zařízení pro měření studené emise z povrchů polovodičových a kovových materiálů.
- 4) Měření série ultratenkých vrstev NCD.



## ABSTRAKT

Tato bakalářská práce se zabývá studiem studené elektronové emise z povrchu nanokrystalického diamantu (NCD). Vzorky NCD byly připraveny pomocí metody chemické depozice z plynné fáze (CVD). Experimentálně byla zkoumána závislost emisního proudu a vlastností povrchu NCD na dopování vzorků různou koncentrací dusíku a metanu. Výsledky měření a jejich zhodnocení jsou diskutovány v této práci.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Studená elektronová emise, nanokrystalický diamant, Chemická depozice z plynné fáze.

## ABSTRACT

This bachelor's thesis deals with the study of cold electron emission from the surface of nanocrystal diamond (NCD). The samples of NCD were prepared by using chemical vapor deposition (CVD). Dependences of emission current and properties of NCD surface on different concentration of nitrogen and methan were studied. Experimental results and their evaluation are discussed.

## KEYWORDS

Cold electron emission, nanocrystal diamond, chemical vapor deposition.



Piastek, J. *Optimalizace zařízení pro měření studené emise elektronů z povrchu NCD*.  
Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 47 s. Vedoucí  
bakalářské práce Ing. Jindřich Mach, Ph.D..



## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci na téma „“ jsem vypracoval samostatně pod vedením vedoucího bakalářské práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce.

Jako autor uvedené bakalářské práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této bakalářské práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

.....

.....

(podpis autora)





## Poděkování

Děkuji Ing. Jindřichu Machovi Ph.D. za odborné a trpělivé vedení mé bakalářské práce a podnětné návrhy řešení při konzultacích. Dále chci poděkovat Ing. Marině Davydové PH.D. za přípravu a zaslání vzorků NCD. Děkuji rovněž prof. RNDr. Petru Dubovi, CSc. za korekce teoretické části bakalářské práce. V neposlední řadě bych chtěl poděkovat mé rodině a přátelům za podporu nejen při studiu.



# OBSAH

Úvod	1
<b>1 Uhlík</b>	<b>3</b>
1.1 Uhlík a jeho vlastnosti . . . . .	3
1.2 Grafit . . . . .	5
1.3 Diamant . . . . .	5
1.4 Metody výroby NCD . . . . .	7
1.4.1 Frézování . . . . .	7
1.4.2 HPHT ( <i>High Pressure High Temperature</i> ) . . . . .	7
1.4.3 UDDG ( <i>Ultra Diamond Disperse Grafite</i> ) . . . . .	8
1.4.4 CVD ( <i>Chemical vapour deposition</i> ) . . . . .	9
<b>2 Emise elektronů z pevných látek</b>	<b>11</b>
2.1 Model volných elektronů a elektronové emise . . . . .	11
2.2 Termoemise . . . . .	12
2.3 Studená emise . . . . .	14
2.3.1 Fowler-Nordheimova teorie . . . . .	18
2.4 Charakteristika měření emisivity . . . . .	20
2.5 Mechanismus emisního efektu . . . . .	23
<b>3 Měření a charakteristika studené elektronové emise z povrchu NCD</b>	<b>25</b>
3.1 Měření studené elektronové emise . . . . .	25
3.2 Charakteristika studené emise z povrchu NCD . . . . .	29
3.2.1 Příprava vzorků NCD . . . . .	29
3.2.2 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD dopovaného N <sub>2</sub> . . . . .	30
3.2.3 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD s 2% CH <sub>4</sub> dopovaného N <sub>2</sub> . . . . .	32
3.2.4 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD s 5% CH <sub>4</sub> dopovaného N <sub>2</sub> . . . . .	35
3.3 Zakládací komora . . . . .	37
<b>4 Závěr</b>	<b>41</b>
<b>Literatura</b>	<b>43</b>
<b>Přílohy</b>	<b>47</b>



# ÚVOD

Působení elektrických sil bylo známo již v 6. stol. př. n. l. (Thales [1]), ovšem na zavedení pojmu elektrina se muselo počkat až do 15. stol., a to díky Williamu Gilbertovi. Nakonec Charles August Coulomb popsal zákonitosti silového působení elektricky nabitých částí. Působením velmi silného elektrického pole na jakoukoli látku může dojít k tomu, že nabitě částice opustí povrch této látky a budou se pohybovat ke zdroji tohoto pole nebo od něj. Takovýto jev se nazývá studená elektronová emise a poprvé byla popsána v r. 1901 Earhartem [27]. Teorie popisující proudy nabitých částic se následně rozvíjely v průběhu 20. století.

Tato práce má v první řadě objasnit jev elektronové emise a problémy, jež s sebou nese. V první kapitole této práce je popsán uhlík a jeho 2 polymerní modifikace (grafit a diamant). Ovšem hlavní pozornost je upřena na diamant a jeho vlastnosti. Další kapitola se zabývá teorií emise elektronů. Jaké jsou druhy, podmínky potřebné k úspěšné emisi elektronů, a také Schottkyho snížení potenciálové bariéry a Fowlerova-Nordheimova teorie popisující hustotu proudu elektronů emitovaných silným vnějším elektrickým polem.

V praktické části jsme se zaměřili na postup měření studené emise na Ústavu fyzikálního inženýrství na Fakultě strojního inženýrství Vysokého učení technického v Brně. Dále je zde popsána úprava měřicí aparatury a také návrh základací komory pro urychlení procesu měření emisních proudů. Veškeré návrhy byly namodelovány v 3D využitím programu Autodesk Inventor. V této části je také vyhodnocení studené elektronové emise ze série různě dopovaných nanodiamantových vrstev, jež byly připraveny na Ústavu fyziky Akademie věd České republiky v Praze. Byl zkoumán vliv dopování nanodiamantů na povrchovou strukturu vzorků a jejich efektivní emisní oblast. Vyhodnocení bylo realizováno programy Microsoft Excel a OriginPro.



# 1 UHLÍK

Uhlík je čtvrtý nejrozšířenější prvek ve vesmíru. Jeho název pochází z latinského „*Carbo*“, což znamenalo dřevěné uhlí. Uhlík je lidem znám již od pravěku, ovšem jako prvek byl objeven až v 18. století

## 1.1 Uhlík a jeho vlastnosti

Uhlík je prvek 6A skupiny s počtem dvou valenčních elektronů. Na Zemi uhlík vytváří 2 polymerní modifikace, kterými jsou grafit a diamant, a dále se zde vyskytuje ve formě sloučenin. Asi nejznámější zastoupení uhlíku je ve formě organických sloučenin, ty jsou základní stavební látkou živých organismů a jsou složeny nejen z uhlíku a vodíku, ale mohou obsahovat i jiné prvky (křemík, síru, dusík, kovy, ...). Mezi organickými sloučeninami jsou nejznámější uhlovodíky. Ty tvoří fosilní paliva (ropa, uhlí, zemní plyn), díky kterým můžeme snadno získávat energii pro specifické účely (pohon motorů, topení, ...) nebo je využívat v průmyslu jako suroviny pro výrobu léčiv a plastů.

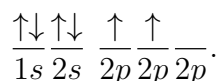
Čistý uhlík se může vyskytovat v několika modifikacích, které se liší krystalovou mřížkou (obr. 1.1) a typem hybridizace <sup>1</sup> (obr. 1.2).

K hybridizaci dochází při překrytí elektronových orbitalů atomů, v jejímž důsledku vznikají molekulové orbitály. Aby hybridizace mohla být uskutečněna, je nutno splnit následující podmínky:

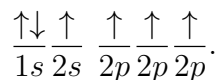
- Podobnost energií orbitalů a jejich vhodná symetrie.

Hybridizované orbitály jsou energeticky rovnocenné (degenerované), proto jsou rovnocenné i vazby vycházející z těchto orbitalů, a to mezi sebou i volnými elektronovými páry.

Uhlík obsahuje 6 elektronů, tudíž když použijeme schéma zaplňování atomových orbitalů ( $1s, 2s, 2p, 3s, 3p, \dots$ ), tak v základním stavu má uhlík obsazení následné:

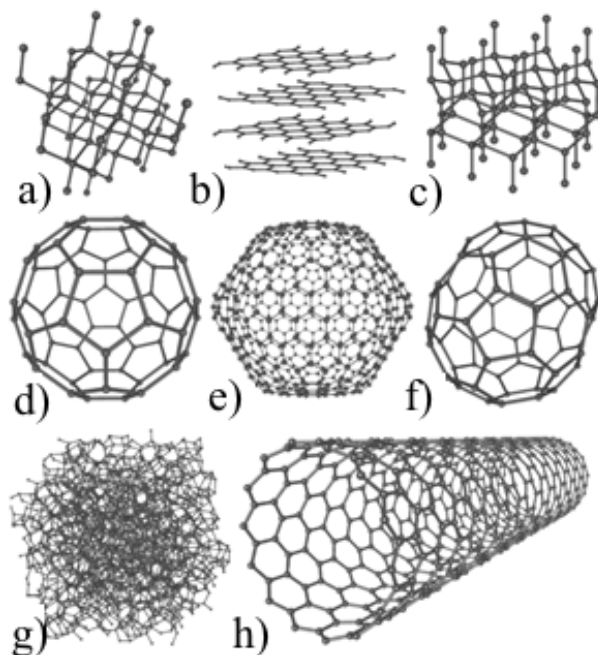


Z tohoto zastoupení je vidno, že uhlík by mohl tvořit s ostatními prvky pouze dvě vazby, to by ovšem znamenalo např. konec uhlovodíků. Aby vznikl čtyřvazný uhlík s  $sp^3$  hybridizací, musí se elektron z orbitalu  $2s$  přesunout do prázdného orbitalu  $2p$  a výsledný uhlík má obsazení následné:



---

<sup>1</sup>Můžeme říci druhem chemické vazby.



Obr. 1.1: Krystalová mřížka uhlíku ve formě a) diamantu, b) grafitu, c) lonsdaleitu, d) fullerenu  $C_{60}$ , e) fullerenu  $C_{540}$ , f) fullerenu  $C_{70}$ , g) amorfního uhlíku, h) uhlíkové nanotrubičky [2].

UHLÍK		
$sp^3$ <b>DIAMANT</b> CIII – diamant CIV – lonsdaleit	$sp^2$ <b>GRAFIT</b> CI $\alpha$ -grazit CII $\beta$ -grazit CVII 1H-grazit	$sp$ <b>KARBYNY</b> $\alpha$ -karbyn $\beta$ -karbyn CV chaoit CVI, CVIII,...,CXIII
$sp^3 + sp^2 + sp$ <b>SMÍŠENÉ FORMY</b> amorfni uhlík skelný uhlík uhlíkové saze diamond-like-carbon	$sp^n$ ( $1 < n < 3, n \neq 2$ ) <b>PŘECHODNÉ FORMY</b>	
	$1 < n < 2$ cyklo(N)uhlíky $N = 18, 24, 30, \dots$	$2 < n < 3$ fullereny $C_x$ $x = \dots, 60, 70, \dots$ carbon onions carbon nanotube carbon nanocone

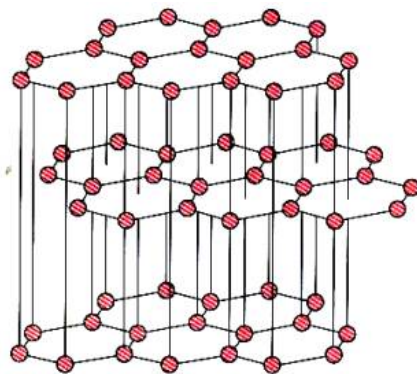
Obr. 1.2: Typy hybridizace v krystalových strukturách uhlíku [3].



Hybridizace uhlíku  $sp$  a  $sp^2$  znamená, že se procesu vzniku vazby účastní různý počet orbitalů  $p$  ( $sp^2$  se vyskytuje u dvojně vazby a  $sp$  u trojně vazby).

## 1.2 Grafit

Grafit pojmenoval v roce 1789 německý geolog Abraham Gottlob Werner, název pochází z řeckého slova „*Graphein*“, což znamená kreslit/psát. Struktura grafitu je tvořena atomy uhlíku, které jsou uspořádány do hexagonální krystalické mřížky (obr. 1.3). Jednotlivé atomy ve vrstvě mřížky jsou spojeny kovalentní vazbou, ale jednotlivé atomární vrstvy jsou spojeny Van der Waalsovými interakcemi. Díky této struktuře má grafit mnoho užitečných vlastností. Grafit může vést elektřinu, což je způsobeno delokalizací elektronů v rámci uhlíkových vrstev. Také vede teplo i zvuk, ovšem tyto vlastnosti jsou anizotropní, protože fotony mohou rychle cestovat podél vrstev uhlíku, ale pomaleji skrze tyto vrstvy. Grafit se ale v průmyslu nejčastěji používá jako suchý mazací materiál, což je způsobeno slabou interakcí mezi jednotlivými vrstvami. Ovšem ve vakuovém prostředí je grafit velmi špatné mazivo, je to způsobeno nepřítomností vzduchu v prostoru mezi vrstvami [4]. Pokud mnoho krystalografických defektů sváže vrstvy dohromady, grafit ztrácí schopnost mazat a stává se pyrolytickým grafitem, který vykazuje tepelnou vodivost a také je diamagnetický.



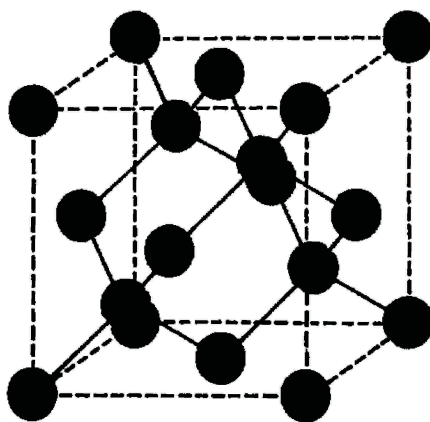
Obr. 1.3: Schématické znázornění krystalové mřížky grafitu [5].

## 1.3 Diamant

Tento název pochází z řeckého slova „*Adamás*“, což znamená nerozbitný. Tento název zcela vystihuje tvrdost a odolnost diamantu. Uhlíky v diamantu jsou uspořádány do diamantové mřížky (obr. 1.4). Ta se skládá ze dvou plošně centrovaných (fcc) mřížek, které jsou vzájemně posunuty o  $(\frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a, \frac{1}{4}a)$ , kde  $a$  vyjadřuje mřížkovou

konstantu (u diamantu  $a = 3,567 \text{ \AA}$ ) [6]. Mřížková konstanta ovšem neudává délku vazby, jíž jsou jednotlivé atomy uhlíku spojeny, ta má délku  $1,54 \text{ \AA}$ . Každý atom se u diamantu pojí se čtyřmi dalšími uhlíky ( $sp^3$  hybridizace). Diamantová mřížka obsahuje 2 atomy uhlíku vztažené na jednotkovou buňku, proto má diamant také velkou materiálovou hustotu ( $1,77 \cdot 10^{23} \text{ atomů} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

Diamant je znám jako nejtvrďší materiál v přírodě. Má také velký modul pružnosti ( $E = 1,05 \cdot 10^{12} \text{ Nm}^{-2}$ ), je velmi dobrý vodič tepla s vysokou tepelnou vodivostí ( $20 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), ale také má nízký koeficient teplotní objemové roztažnosti. V neposlední řadě je diamant také velmi chemicky odolná a biokompatibilní látka.



Obr. 1.4: Krystalová mřížka diamantu [7].

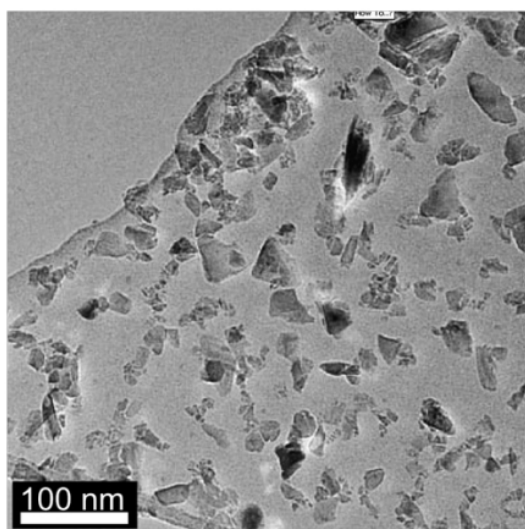
Fyzikální vlastnosti diamantu z něj dělají velmi všestranně využitelný materiál. Využívá se především jako brusný, řezací, drtící materiál, ale také jej lidé začali využívat v elektronice a to hlavně díky velkému odporu (cca  $\rho = 10^{16} \Omega \text{ cm}$ ) a tepelné vodivosti. Nanokrystalické diamanty (CND) mají navíc vůči obyčejnému diamantu dvě zajímavé vlastnosti. Jsou to elektronová afinita a přítomnost grafitových částí mezi zrny. Díky nim jsou CND vhodnými kandidáty pro studium elektronové emise vyvolané nízkou hodnotou přiloženého elektrického pole, a tedy vhodnými kandidáty pro výrobu efektivních elektronových zdrojů. Jedná se především o aplikaci jako zdroj elektronů v elektronových mikroskopech nebo použití v FED (*field emission display*) [8]. U FED diamantové struktury slouží jako zdroj elektronů. Ty jsou elektrickým polem emitovány a poté urychlovány směrem k displeji, který je ze spodní strany pokryt fosforem a elektrony svým dopadem způsobují luminiscenci. Toto zařízení by nám mělo poskytnout vysoké rozlišení i při malých rozměrech displeje (úhlopříčka  $11,4 \text{ cm}$  a tloušťka  $2,4 \text{ mm}$ ).

## 1.4 Metody výroby NCD

V přírodě se diamanty vytváří krystalizací uhlíku za podmínek, kterých je dosaženo v hloubce 100 – 200 km pod povrchem země (teplota  $t = 1300\text{ °C}$  a tlak  $p = 7\text{ GPa}$ ). Výroba nanodiamantů se datuje od 60. let minulého století, ale teprve od 80. – 90. let se stala více dostupnou a tudíž bylo možno začít nanodiamanty využívat více.

### 1.4.1 Frézování

Jedná se asi o nejjednodušší metodu získání nanokrystalických diamantů. Užitím frézování dochází k zmenšování rozměrů přírodních mikrodiamantů, které jsou poté tříděny pomocí odstředivé síly na centrifuze. Rozměry těchto nanokrystalických diamantů jsou řádově od 10 – 50 nm. Na obrázku 1.5 jsou NCD zobrazeny pomocí metody SEM.

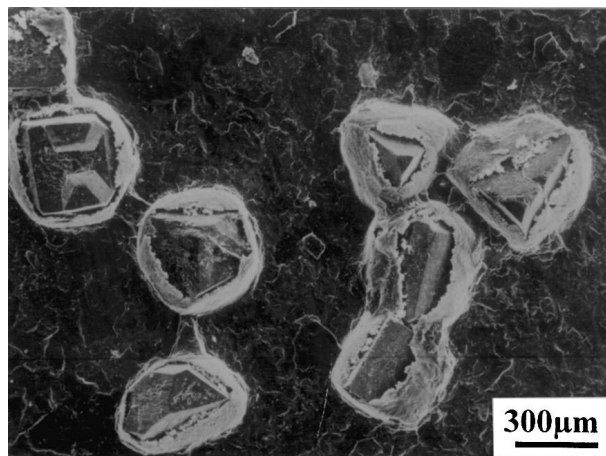


Obr. 1.5: SEM měření nanokrystalických diamantů vytvořených metodou frézování přírodních diamantů [9].

### 1.4.2 HPHT (*High Pressure High Temperature*)

Jedná se o metodu, kdy dochází k přeměně  $sp^2$  hybridizace čistého grafitového uhlíku na  $sp^3$  hybridizaci působením vysokého tlaku ( $p > 6\text{ GPa}$ ) nebo vysoké teploty ( $t > 3000\text{ °C}$ ), nebo kombinací těchto veličin, čímž se zmenšuje požadavek na vysoký tlak i teplotu ( $p = 4,5\text{ GPa}$ ,  $t = 1300\text{ °C}$ ). Výhoda této metody je vytvoření nanodiamantu, který je čistý a bez grafitové slupky. Diamanty vytvořené tímto způsobem mají také velké rozměry (0,1–0,5 mm). K vytvoření takovýchto diamantů

je možné použít i CNT (*carbon nanotubes*). Na obr. 1.6 je ukázka nanodiamantů, které jsou vytvořeny touto metodou.



Obr. 1.6: SEM měření nanokrystalických diamantů vytvořených metodou HPHT z CNT [10].

### 1.4.3 UDDG (*Ultra Diamond Disperse Grafite*)

Dochází k transformaci grafitu ( $sp^2$  hybridizace) na diamant ( $sp^3$  hybridizace) a to aplikací kruhové rázové vlny vzniklé detonací [9]. Detonační komora, která je zobrazena na obr. 1.7, se vyplní směsí TNT a hexogenu (v poměru 3:2), která se aplikací jiskry odpálí. K odpalu může dojít buď ve vodním, nebo suchém prostředí. Podél této komory se šíří kruhová rázová vlna, a vytváří na stěnách komory diamanty. Výhodou této metody je, že není potřeba uhlíkový materiál, protože výbušnina obsahuje atomy uhlíku. Ovšem nevýhodou je, že se diamant tvoří pouze během detonace, kdy je zvýšený tlak. Poté dochází k jeho poklesu a za vysoké teploty se začne vytvářet grafit. Tento nežádoucí jev lze omezit rychlým chlazením komory. Výtěžnost diamantu z 1 kg směsi TNT a hexagonu je kolem 20 %. Ovšem nanodiamanty získané tímto způsobem jsou kontaminované kyslíkovými sloučeninami, grafitickými materiály. Proto musí následovat procedura čištění diamantu. Existuje několik postupů čištění, například pomocí oxidačních činidel (například  $KNO_3$ ), které způsobí oxidaci grafitových složek v diamantu. Díky tomu dostaneme UDD (*Ultra Diamond Disperse*), kdy z 1 kg UDDG je výtěžnost UDD asi 33 % v suchém prostředí a 65 % ve vodním prostředí [9].



Obr. 1.7: Instalace komory pro výrobu UDD explozí v České republice [11].

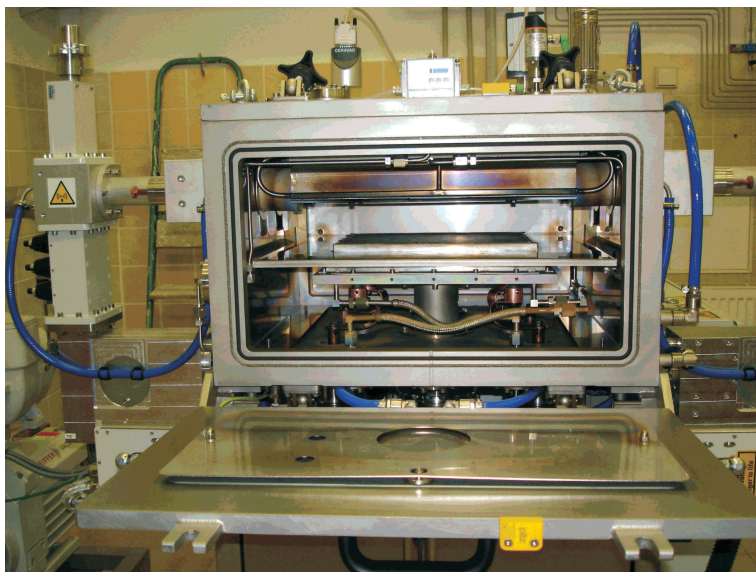
#### 1.4.4 CVD (*Chemical vapour deposition*)

Jedná se o chemický proces přípravy tenkých vrstev, kdy substrát je vystaven účinkům jedné nebo více těkavých látek, které reagují mezi sebou, nebo se rozkládají, za vzniku požadovaného materiálu na povrchu substrátu nebo v jeho okolí. Tento proces probíhá za vysoké teploty, kdy často dochází k uvolňování vedlejších produktů, které jsou odváděny pomocí proudu plynu [12].

Speciálním druhem CVD metody HF-CVD (*Hot Filament-CVD*) [13]. Jedná se o velkoplošnou depozici nanodiamantů ( $20 \times 30 \text{ cm}^2$ ). Tímto způsobem může růst diamant i na 3D objektech, jedná se o ideální metodu pro průmyslové použití. Diamanty rostou pod žhaveným vláknem ( $2200 \text{ }^\circ\text{C}$ ), které produkuje záření. Používání žhaveného vlákna je ovšem nevýhodné, protože díky vysokým teplotám je snížena jeho životnost a také dochází ke kontaminaci vzorku nečistotami z vlákna. Další omezení této metody je způsobeno vysokými teplotami ve vakuové komoře, díky kterým nemohou být použity ve větším množství sloučeniny obsahující kyslík.

Pro zbavení těchto nežádoucích efektů je vhodné využít metodu PLAMWPCVD (*Pulsed Linear Antenna Microwave Plasma CVD*). Aparatura pro tento způsob depozice je na obr. 1.8. Ta využívá mikrovlnného záření vysílané pulzující plazmou, pomocí které je možno připravovat vzorek a zároveň jej nechat dopovat různými sloučeninami ( $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , ...). Aparatura obsahuje dva mikrovlnné generátory, které pulzují na každé straně antény, nacházející se nad vzorkem. Generátory pulzují s frekvencí 500 Hz [14]. Vzorek je ohříván na teplotu  $650 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$  při tlaku  $100 - 10 \text{ Pa}$ . Touto metodou je možno získat nanokrystalické diamanty o rozměrech  $5 - 10 \text{ nm}$ . Při nižších tlacích a přidáním příměsi ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) můžeme získat nanodiamanty

o rozměrech až 400 nm.

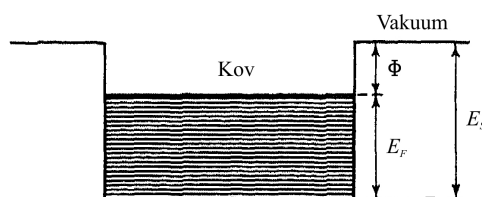


Obr. 1.8: PLAMWPCVD aparatura nacházející se na Ústavu fyziky Akademie věd České Republiky v Praze.

## 2 EMISE ELEKTRONŮ Z PEVNÝCH LÁTEK

### 2.1 Model volných elektronů a elektronové emise

Chování elektronů v kovech můžeme aproximovat modelem plynu volných elektronů. Elektrony v pevné látce se nachází v potenciálovém poli všech ostatních nabitých částic. Můžeme tedy předpokládat, že potenciální energie elektronů má periodický průběh. Aproximace elektronu založena na předpokladu konstantního potenciálu uvnitř kovu se nazývá Sommerfeldův model (obr. 2.1) [15]. Tyto elektrony se mohou volně pohybovat uvnitř vzorku, ale jsou omezeny jeho povrchem. Omezení je způsobeno potenciálovou bariérou o hloubce  $E_S$ . Při teplotě  $T = 0\text{K}$  jsou všechny energiové hladiny obsazeny až po Fermiho energii  $E_F$  a všechny vyšší energiové hladiny jsou prázdné. Rozdíl energií  $E_S$  a  $E_F$  se pak nazývá výstupní práce  $\phi$  a závisí na charakteristice studované látky (materiálu) a na vlastnostech povrchu látky (orientace, morfologie, ...).



Obr. 2.1: Model volných elektronů v kovu [15].

Elektronová emise je jev, kdy dochází k uvolňování (emitování) elektronů z látky překonáním potenciálové bariery na povrchu této látky. Aby tento jev nastal, musíme elektronům dodat dostatečnou energii, například:

- ohřevem látky (termoemise),
- ozářením aplikací světelného kvanta (fotoemise),
- působením silného elektrického pole (redukci tloušťky potenciálové bariery).

### 2.2 Termoemise

Termoemise je způsobena přenosem energie z vibrací krystalové mřížky na volné elektrony. Tento proces se urychlí zvýšením teploty materiálu [16].

Při nulové teplotě má distribuční funkce elektronů tvar schodové funkce:

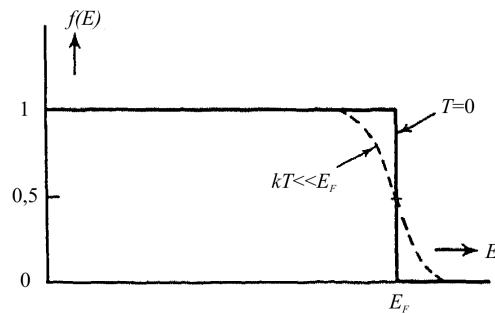
$$f(E) = \begin{cases} 1 & E < E_F \\ 0 & E > E_F, \end{cases} \quad (2.1)$$

kde  $f(E)$  je distribuční funkce elektronů, která nám udává pravděpodobnost existence částice s energií  $E$ .

Při vyšších teplotách se tato funkce rozmazává a odpovídá Fermiho-Diracovu rozdělení <sup>1</sup>. Elektrony tedy obsazují i stavy o vyšších energiích, než je Fermiho energie (obr. 2.2):

$$f(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1}, \quad (2.2)$$

kde  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$  je Boltzmannova konstanta a  $T$  je absolutní teplota.



Obr. 2.2: Závislost distribuční funkce  $f(E)$  na jejich energii  $E$  při teplotě  $T=0\text{K}$  a  $T \ll E_F/k$  [15].

Aby elektron mohl uniknout z kovu, musí mít složku rychlosti kolmou k povrchu rovnou nejméně energii  $E_S$  (obr. 2.1), tudíž musí mít minimální složku hybnosti směrem k povrchu vzorku rovnu  $p_{x0}$ , pro kterou platí:

$$\frac{p_{x0}^2}{2m} = E_S, \quad (2.3)$$

kde i v případě, že hybnost elektronu je větší než  $p_{x0}$ , nemusí dojít k jeho emisi. Tento jev je způsoben odrazivostí  $r(p_x)$ . Odrazivost nám udává pravděpodobnost, že se elektron odrazí zpět od potenciálové bariery na povrchu a nedostane se z pevné látky [15]. Richardson a Dushman vytvořili rovnici popisující závislost proudu emitovaných elektronů v závislosti na teplotě kovu, platí ovšem za vysokých teplot ( $t \gtrsim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Velikost hustoty elektrického proudu je dána vztahem [17]:

$$j = nev, \quad (2.4)$$

kde  $j$  vyjadřuje hustotu proudu emitovaných elektronů,  $n$  jejich počet,  $e$  je elementární náboj elektronu s hodnotou  $1,602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$  a  $v$  je driftová rychlost těchto

---

<sup>1</sup>Popisuje ve statistické fyzice systémy složené z fermionů. Platí pro ně Pauliho vylučovací princip.



elektronů. V našem případě, kdy elektrony nemají stejnou energii, musíme rov. (2.4) přepsat ve tvaru:

$$j = \frac{e}{m} \int_{p_{x0}}^{\infty} p_x n(p_x) dp_x, \quad (2.5)$$

kde  $n(p_x)dp_x$  vyjadřuje počet elektronů v objemové jednotce kovu, jejichž hybnost leží v intervalu  $< p_x, p_x + dp_x >$ , a je dán vztahem [15]:

$$n(p_x)dp_x = \frac{4\pi mkT}{h^3} \exp\left(\frac{E_F - (p_x^2/2m)}{kT}\right) dp_x. \quad (2.6)$$

Po dosazení rov. (2.6) do (2.5) a po zintegrování dostaneme Richardsonovu-Dushmanovu [18] rovnici:

$$j(\phi, T) = AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right), \quad (2.7)$$

kde  $\phi$  je výstupní práce (obr. 2.1) a  $A$  konstanta dána vztahem:

$$A = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 120. \quad (2.8)$$

Původní Richardson-Dushmanova rovnice je dána rov. (2.7), ovšem díky Nordheimovi byla obohacena o člen  $(1-r(p_x))$  což vyjadřuje průchodnost elektronu přes potenciálovou bariéru. Výraz  $r(p_x)$  můžeme nahradit výrazem  $r$ , který vyjadřuje střední hodnotu součinitele odrazivosti [15].

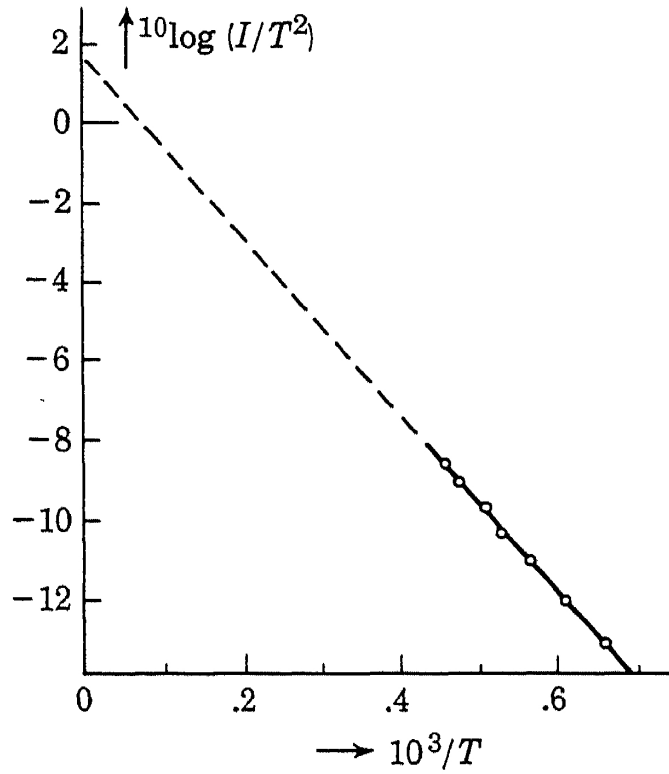
Richardson-Dushmanova rovnice pak přejde ve tvar:

$$j(\phi, T) = (1-r)AT^2 \exp\left(-\frac{\phi}{kT}\right). \quad (2.9)$$

Pokud bychom vztah převedli do tvaru  $\ln(\frac{j}{T^2})$  a vykreslili jeho graf v závislosti na  $1/T$ , pak tato závislost má tvar přímky a nazývá se Richardsonův graf (obr. 2.3). Díky sklonu přímky a hodnotě, při které přímka protíná osu  $1/T$ , jsme schopni zjistit výstupní práci  $\phi$  studovaného materiálu.

## 2.3 Studená emise

Studenou emisi můžeme definovat jako proces, kdy dochází k tunelování elektronů přes redukovanou potenciálovou bariéru, ven z povrchu látky. Tento proces je způsoben přítomností silného elektrického pole. Následující teorie byla vytvořena pro aplikace na kovech, ale i přes to je dostatečnou aproximací pro polovodiče, jako je v našem případě nanokrystalický diamant. Tunelováním elektronů je myšlen kvantově mechanický proces, a jako takový musí splňovat Heisenbergovu podmínku neurčitosti:



Obr. 2.3: Schéma Richardsonova grafu pro termoemisi elektronů z povrchu wolframu [15].

$$\Delta p \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}, \quad (2.10)$$

kde  $p$  vyjadřuje hybnost elektronů,  $x$  jejich polohu a  $\hbar$  redukovanou Planckovu konstantu, pro kterou platí:

$$\hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (2.11)$$

kde  $h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$  je Planckova konstanta.

Pokud vezmeme v úvahu pouze elektrony blízké Fermiho mezi, jejich odpovídající rozmazání hybnosti  $\Delta p$  zde nabývá hodnoty:

$$\Delta p = \sqrt{2m\phi}. \quad (2.12)$$

Rov. (2.12) byla určena díky tomu, že jsme si stanovili elektrony mimo materiál jako volné. Ovšem musíme připomenout, že se jedná o rozdělení elektronů při teplotě  $T = 0 \text{ K}$ . Dosazením rov. (2.12) do (2.10) dostaneme:

$$\Delta x = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m\phi}}. \quad (2.13)$$

Pokud chceme, aby došlo k emisi elektronů z povrchu látky, musíme působit vnějším elektrickým polem, jehož energie musí překonat výstupní práci. Platí tedy následující vztahy:

$$Ue = \phi, \quad (2.14)$$

$$U = \int E_x dx = E \Delta x, \quad (2.15)$$

kde  $U$  vyjadřuje aplikované napětí,  $e$  náboj elektronu,  $E$  aplikované elektrické pole a  $\phi$  výstupní práci kovu. Z rov. (2.14), (2.15) a (2.13) vyplývá:

$$\phi = e \frac{E\hbar}{2\sqrt{2m\phi}}. \quad (2.16)$$

Z rov. (2.16) vyjádříme vztah pro intenzitu elektrického pole  $E$ , která je potřebná k emitování elektronů z povrchu materiálu:

$$E = \frac{2\sqrt{2m\phi^3}}{e\hbar}. \quad (2.17)$$

Nanokrystalický diamant pokrytý vodíkem má výstupní práci  $\phi = 3,52$  eV [16], a abychom dokázali emitovat elektrony z jeho povrchu, museli bychom podle rov. (2.17) aplikovat elektrické pole o intenzitě  $E = 6,76 \cdot 10^{10} \text{ Vm}^{-1}$ . Tato hodnota je asi 3500 krát větší, než je reálně potřeba (data naměřená z experimentu). Pokud se elektron dostane z povrchu vzorku, indukuje náboj na povrchu (obr. 2.4). Tyto elektrické náboje jsou k sobě vzájemně přitahovány elektrostatickou silou  $f$ , pro kterou platí:

$$f = -\frac{e^2}{4x^2}, \quad (2.18)$$

kde  $x$  je vzdálenost elektronu od vzorku (obr. 2.4).

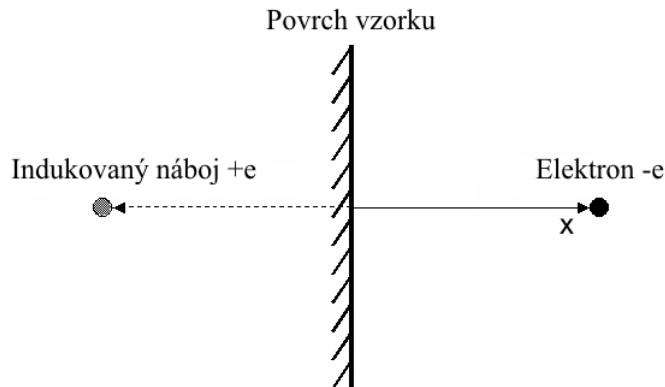
Potenciální energie  $V(x)$  je dána:

$$V(x) = \int_x^\infty f dx = -\frac{e^2}{4x}. \quad (2.19)$$

Energie  $V(x)$  se nazývá obrazový potenciál, který snižuje odrazivost potenciálové bariéry tím, že ji snižuje a zaobluje [19]. Je ovšem zřejmé, že vznik takového jevu je možné pouze v malých vzdálenostech náboje od povrchu vzorku, řádově angströmech [15].

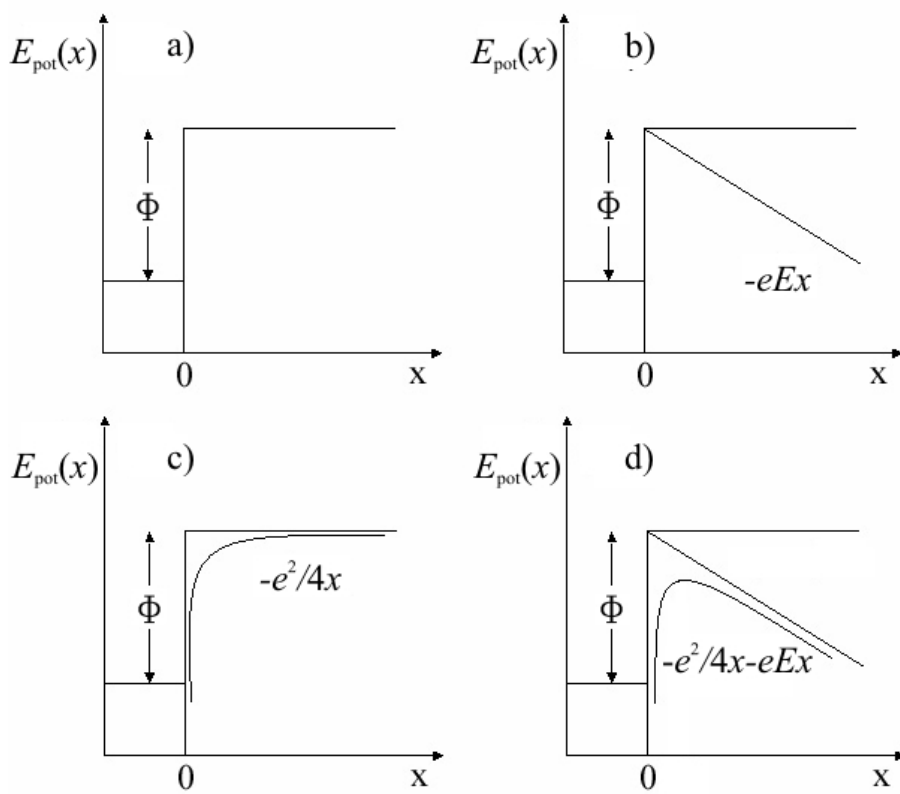
Za přítomnosti vnějšího elektrického pole a obrazového potenciálu je energie potřebná  $E_{\text{pot}}(x)$  pro překonání potenciálové bariéry dána vztahem:

$$E_{\text{pot}}(x) = \phi - \frac{e^2}{4x} - eEx, \quad (2.20)$$



Obr. 2.4: Schématické zobrazení obrazového potenciálu [16].

kde  $E$  je intenzita přiloženého elektrického pole a výraz  $-\frac{e^2}{4x} - eEx$  se nazývá Schottkyho snížení (obr. 2.5).



Obr. 2.5: Schéma Schottkyho snížení a) bez přítomnosti vnějšího pole a obrazového potenciálu, b) za přítomnosti pouze vnějšího pole, c) za přítomnosti pouze obrazového potenciálu, d) za přítomnosti jak vnějšího pole, tak obrazového potenciálu [16].

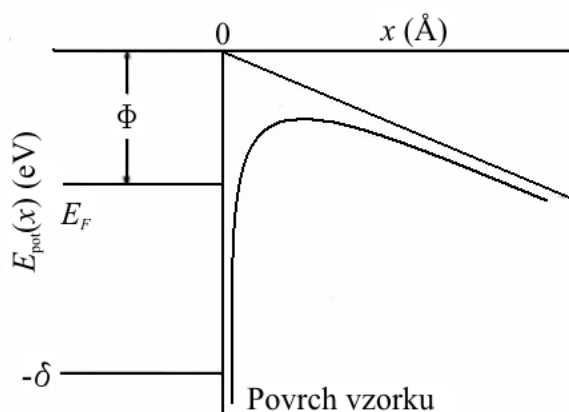
Schottkyho snížení tedy způsobuje snížení hodnoty výstupní práce. Je důležité

také říct, že pokud dochází k emisi elektronů za přítomnosti slabého elektrického pole, může se emisní proud zvýšit ohřevem látky. Pokud ale dochází k emisi elektronů za přítomnosti silného elektrického pole, pak tento jev dominuje nad termoemisí.

Pro zjednodušený zápis jsme položili schodový přechod potenciálové bariéry na ose  $x$  do hodnoty  $x = 0$ . Pro počátek souřadnicového systému osy energií máme tři možnosti vhodného umístění. Buď dáme nulovou hodnotu energie do hodnoty Fermiho meze, nebo do místa nejnižší energie vodivostního pásu, nebo na nejvyšší bod potenciálové bariéry. Pokud si vybereme poslední možnost, platí pro rozdělení energií:

$$E_{\text{pot}}(x) = \begin{cases} -\delta \\ -\frac{e^2}{4x} - eEx, \end{cases} \quad (2.21)$$

kde  $\delta$  je vzdálenost mezi nejnižší energií vodivostního pásu a nulovou hodnotou energie (obr. 2.6).



Obr. 2.6: Potenciálová bariéra na povrchu vzorku za přítomnosti vnějšího elektrického pole a obrazového potenciálu [16].

### 2.3.1 Fowler-Nordheimova teorie

První teoretické vysvětlení studené emise bylo odvozeno Schottkym (obr. 2.5). V r. 1925 byla naměřena data závislosti emisního proudu  $I$  na aplikovaném vnějším elektrickém poli  $E$ . Data byla naměřena Millikanem, Eyringem a Lauritsenem [28]. Právě Millikan a Lauritsen ukázali, že pokud jejich naměřená data vykreslíme v grafu  $\ln(I)$  v závislosti na  $1/E$  a podmínky měření jsou dostatečně stabilní, pak tento graf má tvar přímky (obr. 2.7). Tudíž můžeme předpokládat, že vztah pro emisní proud má tvar:

$$I = C_1 \exp\left(-\frac{\alpha}{E}\right), \quad (2.22)$$

což je téměř nerozeznatelné od:

$$I = C_2 E^2 \exp\left(-\frac{\alpha}{E}\right), \quad (2.23)$$

kde  $I$  je proud emitovaných elektronů,  $C_1$  a  $C_2$  jsou konstanty závislé na výstupní práci, struktuře materiálu elektrody a efektivní emisní oblasti,  $\alpha$  je konstanta závislá na výstupní práci a struktuře materiálu elektrody (rov. 2.37) a  $E$  je intenzita aplikovaného vnějšího elektrického pole. Rov. (2.23) ovšem fituje naměřené hodnoty lépe než rov. (2.22) [21].

Millikan také ukázal, že za pokojové teploty jsou naměřená data nezávislá na teplotě (do 1000 °C převládá studená emise [20]), ale že za vyšších teplot se začíná projevovat termoemise. V důsledku tohoto jevu navrhl rovnici:

$$I = A(T + CE)^2 \exp\left(-\frac{b}{T + CE}\right), \quad (2.24)$$

kde  $A$  je konstanta daná rov. (2.8),  $C$  je konstanta závislá na výstupní práci, struktuře materiálu elektrody a efektivní emisní oblasti a  $b$  je konstanta závislá na výstupní práci a struktuře materiálu elektrody.

Ovšem experimentální výsledky neodpovídaly tomuto návrhu. Fowler a Nordheim nakonec teoreticky dokázali odvodit, že emitovaný proud elektronů za přítomnosti silného elektrického pole je dán rov. (2.23). Při tomto důkazu využili Schottkyho snížení potenciálové bariéry a Sommerfeldův model.

Celková energie elektronů uvnitř kovu, vezmeme-li v úvahu povrchový potenciál  $V(x)$  (rov. 2.21), je pak dána vztahem:

$$\varepsilon = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{p_y^2}{2m} + \frac{p_z^2}{2m} + V(x), \quad (2.25)$$

kde  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$  jsou složky hybnosti ve směrech os  $x$ ,  $y$ ,  $z$ . Jelikož nás ale zajímá pouze energie odpovídající pohybu ve směru osy  $x$ , kterou označíme  $W$ , přepíšeme rov. (2.25) do tvaru:

$$W = \varepsilon - \frac{p_y^2}{2m} - \frac{p_z^2}{2m} = \frac{p_x^2}{2m} + V(x). \quad (2.26)$$

Hustota proudu elektronů  $j$  je vyjádřena vztahem [20]:

$$j = \int_{-\delta}^{\infty} P(W) dW, \quad (2.27)$$

kde  $W$  je vyjádřeno výše rov. (2.26) a  $P(W)dW$  nám udává počet elektronů s energií ležící v intervalu  $< W, W + dW >$ , emitovaných z jednotkové plochy povrchu kovů za jednotku času.

$$P(W) = D(W)N(W)dW, \quad (2.28)$$

kde  $N(W)$  je počet elektronů majících energii o hodnotě  $W(x)$ , vztažených na jednotkovou plochu dopadu za jednotku času (*Supply function*). Ovšem zde ještě není obsažena možnost tunelování, proto je potřeba doplnění o přenosový koeficient  $D(W)$  (*Transmission coefficient*). Ten udává pravděpodobnost přenosu elektronu skrze potenciálovou bariéru. Vztah pro funkci  $N(W)$  byl odvozen panem Nordheimem a má tvar [21]:

$$N(W) = \frac{4\pi mkT}{h^3} \ln \left( 1 + \exp \left( \frac{W - E_F}{kT} \right) \right). \quad (2.29)$$

Koeficient průchodu můžeme vyjádřit řešením 1D vlnových funkcí před bariérou a za ní, ale využili jsme vztah vyjádřený pomocí *WKB* aproximace <sup>2</sup>, a ten vypadá následovně [16]

$$D(W) = \exp \left( -\frac{4\sqrt{2m|W|^3}}{3\hbar eE} v(y) \right). \quad (2.30)$$

Kde  $v(y)$  je funkce závisající na výstupní práci  $\phi$ , přiloženém elektrickém poli  $E$  a energii elektronů  $W$ .

Nakonec díky rov. (2.27), (2.29) a (2.30) a ještě díky aproximacím týkajících se nízkých teplot byl vyjádřen vztah pro proud emitovaných elektronů:

$$j = \frac{e^3 E^2}{8\pi k \phi t^2(y)} \exp \left( -\frac{4\sqrt{2m\phi^3}}{3\hbar eE} v(y) \right), \quad (2.31)$$

kde  $y = \frac{\sqrt{e^3 E}}{\phi}$  a  $t$  je funkce nabývající hodnot mezi 1 a 1,11 a závisí na  $v(y)$  a  $y$  [16]. Zjednodušení dostaneme, pokud řekneme že:

$$t^2(y) = 1, 1, \quad (2.32)$$

$$v(y) = 0, 95y^2. \quad (2.33)$$

Pak dostaneme konečnou rovnici pro hustotu emisního proudu při teplotě 0K:

---

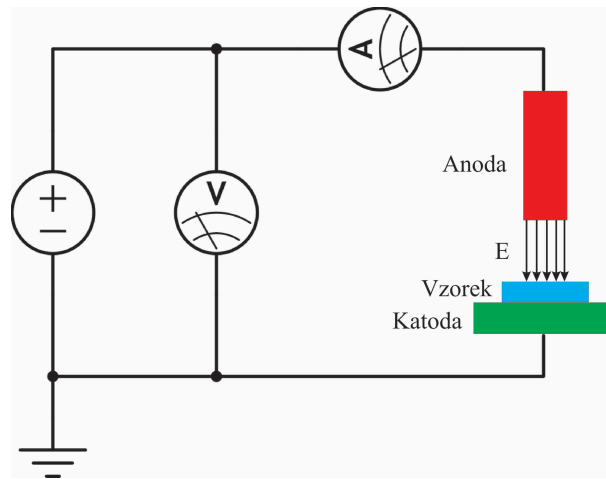
<sup>2</sup> *WKB* je akronym pro Wetzels-Kramers-Brillouin metoda a využívá se pro řešení diferenciálních rovnic.

$$j(T = 0, \phi, E) = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{\phi}}\right) \exp\left(-6,44 \cdot 10^7 \frac{\phi^{3/2}}{E}\right). \quad (2.34)$$

Toto teoretické odvození závislosti hustoty elektrického proudu velmi dobře souhlasí s experimentálními výsledky pro kovové materiály za pokojové teploty, ale je také dobrou aproximací pro polovodičové materiály.

## 2.4 Charakteristika měření emisivity

V praxi se měření emisivity provádí tak, že vzorek spojíme s katodou, která je uzemněná, a na anodu, která se nachází nad ní, přivádíme vysoké napětí (obr. 2.7).



Obr. 2.7: Schéma měřicí aparatury pro měření emisivity studovaných materiálů.

Vzdálenost elektrod je velmi malá (0,1 mm), což nám zaručuje silné elektrické pole  $E$ , a rov. (2.34) by nám měla popisovat závislost hustoty elektrického proudu mezi elektrodami na aplikovaném elektrickém poli. Vlastní měření je prováděno dvěma způsoby. Buď je anoda bodová (nebo o malé ploše) a katoda zabírá velkou plochu nebo naopak (vysvětlení viz níže). Tyto 2 způsoby omezují vliv nedokonalé hladkého povrchu vzorku, což je způsobeno krystalky. Z důvodů krystalové struktury (velikost krystalů, jejich orientace a tvar) tedy není působení elektrického pole na povrch vzorku konstantní, ale liší se v závislosti na lokální struktuře (geometrii) materiálu. Konstanta, která nám popisuje přesný povrch vzorku, se nazývá koeficient zesílení pole  $\beta$  (*field enhancement factor*). Jedná se konstantu úměrnosti ve vztahu:

$$E_{ef} = \beta E, \quad (2.35)$$

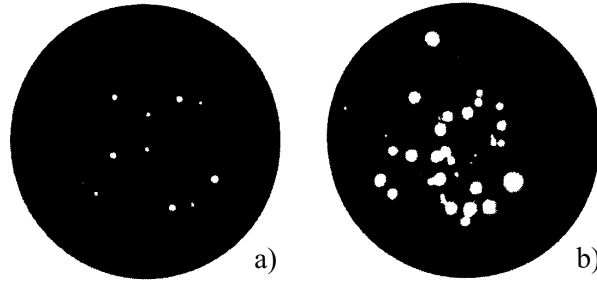
kde  $E_{ef}$  je efektivní elektrické pole působící na lokální strukturu vzorku a  $E$  je intenzita elektrického pole, které působí na celý vzorek a platí pro ni:



$$E = \frac{U}{d}, \quad (2.36)$$

kde  $U$  je napětí na anodě a  $d$  je vzdálenost elektrod.

Chceme-li zjistit jak velký proud teče mezi elektrodami v závislosti na intenzitě elektrického pole, tak musíme vynásobit hustotu toku elektronů (2.34) plochou, ze které dochází k emisi. To ale není plocha anody či katody (podle toho co má menší plochu), ale k emitování elektronů z povrchu vzorku dochází z různých míst. Je to způsobeno nerovnoměrným rozložením nábojů na povrchu vzorku. Wang provedl experiment [22], kdy využil větších elektrod (katoda 15 mm v průměru a anoda 30 mm). Anoda byla vytvořena ze skla a pokrytá oxidem, který při dopadu elektronů světélkoval. Přivedením vysokého napětí na anodu dochází k emisi elektronů a na anodě byl pozorován obraz oblastí, ze kterých k emisi dochází (obr. 2.8). Jelikož je vzdálenost mezi elektrodami malá, odchýlení elektronů ze směru aplikovaného pole se neuvažuje.



Obr. 2.8: Viditelné oblasti emise elektronů z povrchu nanodiamantů při různé intenzitě elektrického pole: a)  $5 \text{ MVm}^{-1}$  b)  $10 \text{ MVm}^{-1}$  [22].

Bílé oblasti na obr. 2.8 se nazývají oblasti efektivní emise (*effective emission area*) a značí se  $\alpha$  [ $\mu\text{m}^2$ ]. Pokud rov. (2.34) vynásobíme touto oblastí, dostaneme vztah pro elektrický proud emitovaných elektronů v závislosti na aplikovaném elektrickém poli [16]:

$$I = aE^2 \exp\left(\frac{-b}{E}\right), \quad (2.37)$$

$$a \equiv \alpha \frac{A\beta^2}{1.1\phi} \exp\left(\frac{9.84}{\phi^{1/2}}\right), \quad (2.38)$$

$$b \equiv \frac{0.95B\phi^{3/2}}{\beta}, \quad (2.39)$$

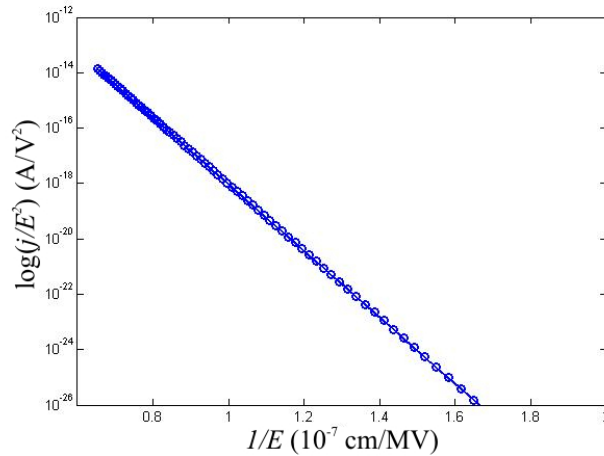
$$A = 1.51 \cdot 10^{-6}, \quad (2.40)$$

$$B = 6.831 \cdot 10^7. \quad (2.41)$$

Výhodou je, když si rov. (2.37) přepíšeme do tvaru  $\ln(I/E^2)$ :

$$\ln\left(\frac{I}{E^2}\right) = \ln\left(\frac{A\alpha\beta^2}{\phi/e}\right) - \frac{B(\phi/e)^{3/2}}{\beta E}, \quad (2.42)$$

kde  $A = 1,06\mu\text{AV}^{-1}$  a  $B = 6,85 \cdot 10^3 \text{ V}^{-1/2}\mu\text{m}^{-1}$  jsou konstanty,  $\phi$  je výstupní práce,  $E$  je aplikované elektrické pole (pouze v závislosti na velikosti napětí a vzdálenosti vzorku od anody, nikoli struktury vzorku),  $e$  je náboj elektronu,  $\alpha$  oblast efektivní emise a  $\beta$  koeficient zesílení pole. Jestliže vyneseme do grafu tuto závislost, bude mít pro studenou emisi tvar přímky, tzv. Fowlerův-Nordheimův graf (obr. 2.9), se sklonem  $-b = B(\phi/e)^{3/2}/\beta$  a posuvem  $\ln(a)$ , kde  $a = A\alpha\beta^2/(\phi/e)$ .



Obr. 2.9: Příklad Fowlerova-Nordheimova grafu studené emise z povrchu křemíku [23].

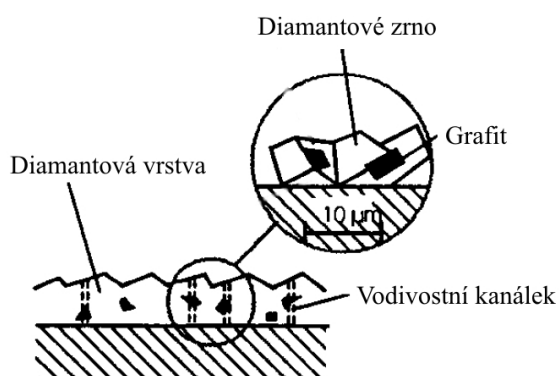
Vynásobením experimentálně získaných hodnot  $a$  a  $b$  [16] získáme:

$$ab^2 = \alpha \frac{0,95AB^2\phi^2}{1,1} \exp\left(\frac{9,84}{\phi^{1/2}}\right) \equiv \alpha(6,206 \cdot 10^9)\phi^2 \exp\left(\frac{9,84}{\phi^{1/2}}\right). \quad (2.43)$$

Tudíž se zbavíme koeficientu zesílení pole  $\beta$  a pokud bychom byli schopni určit oblast efektivní emise  $\alpha$ , tak bychom mohli určit výstupní práci vzorku. Jelikož ale můžeme najít výstupní práci nanodiamantů v tabulkách, tak se v praxi počítají veličiny  $\alpha$  a  $\beta$ .

## 2.5 Mechanismus emisního efektu

Předpokládá se, že při tvorbě nanodiamantu vzniká zároveň i grafit, který je umístěn na hranici zrn krystalů nanodiamantů (obr. 2.10). Tyto grafitové příměsy pak hrají roli vodivostních kanálků, ve kterých se mohou přesouvat elektrony. Ty se tak mohou dostat do vodivostního pásu diamantů, ze kterého jsou poté emitovány. Emisi elektronů bylo experimentálně pozorováno spíše z plochy zrn samotných nanodiamantů, než z jejich okrajů [22].



Obr. 2.10: Ilustrace, jak může být uhlík vložen v diamantové vrstvě a zvyšovat tak pravděpodobnost tvorby vodivostních kanálků [22].



## 3 MĚŘENÍ A CHARAKTERISTIKA STUDENÉ ELEKTRONOVÉ EMISE Z POVRCHU NCD

### 3.1 Měření studené elektronové emise

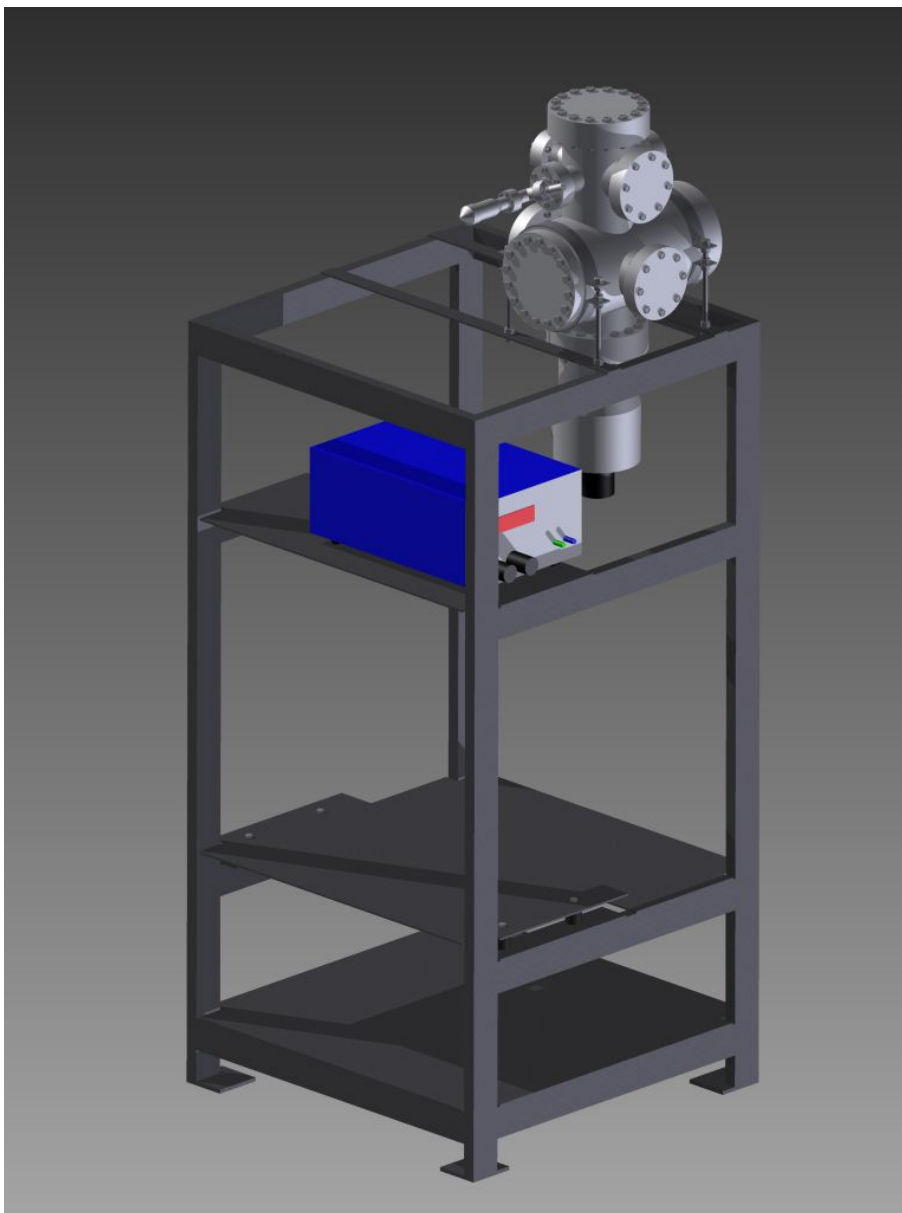
V současné době je studená elektronová emise (*FEE* - *Field electron emission*) měřena na aparatuře, nacházející se na ústavu Fyzikálního inženýrství. Na obr. 3.1 můžeme vidět současnou podobu aparatury navrženou Ing. Jindřichem Machem, Ph.D. Ta se skládá z vakuové komory, do níž je vložena měřicí hlava (obr. 3.2), rovněž navržená Ing. Jindřichem Machem, Ph.D. Měření se provádí v podmínkách UHV. Toto prostředí je velmi důležité pro měření emisních proudů, a to hlavně z důvodů:

- zamezení absorpce elektronů molekulami vzduchu. Elektrony emitované z povrchu vzorku se absorbují před dopadem na anodu, tím se snižuje hustota emisního proudu. Potom charakteristika měření FEE neodpovídá reálné hodnotě FEE charakteristice měřených vzorků.
- UHV prostředí působí jako izolant. Ovšem i když je mezi elektrodami UHV, tak se zde vyskytují reziduální molekuly plynů, které mohou být ionizovány. Při dostatečně silném elektrickém poli dojde k průchodu elektrického proudu mezi těmito elektrodami. Maximální napětí, které je možno aplikovat je popsáno Paschenovým zákonem [24].

UHV je zajišťováno kombinací rotační a vakuové vývěvy a tlak v měřicí komoře je měřen Penningovou měrkou. Celá měřicí hlava se skládá z:

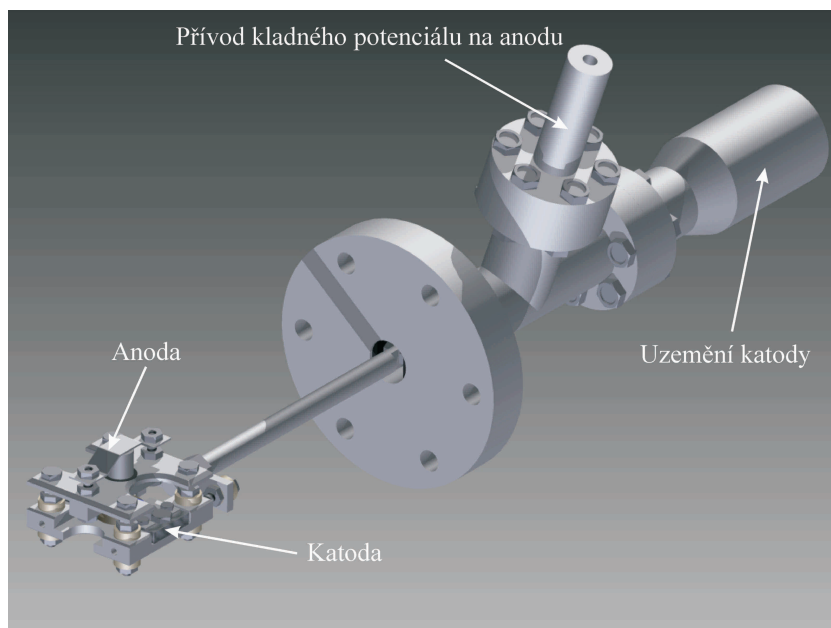
- anody (obr. 3.3), na kterou je přiveden kladný potenciál,
- katody (obr. 3.4), která slouží jako připevnění vzorku a je spojena se zemí.

Vzdálenost elektrod je velmi malá, čímž dostaneme velmi vysokou hodnotu intenzity elektrického pole. V současné době je tato vzdálenost 100  $\mu\text{m}$ . Pro zajištění takto malé vzdálenosti byla dříve využívána slídová podložka s kruhovým otvorem o průměru 3 mm. Tento otvor vymezoval plochu anody a okolní slída sloužila jako izolace. Ovšem s využitím tohoto způsobu se vyskytovaly následující potíže. Díky velké ploše anody nebylo mocí měřit FEE charakteristiku na různých místech vzorku, z nichž bychom udělali průměrnou hodnotu s příslušnou odchylkou. Větší problém byl spojen s probitím proudu mezi elektrodami. V tomto případě se na stěny slídové podložky nadeponoval uhlík a mohlo tak dojít k vytvoření vodivostního můstku mezi elektrodami. Slídové podložky sice byly po každém měření čištěny izopropylalkoholem (IPA), ovšem nebylo jisté, zda byly všechny částice odstraněny. Aby byly tyto nežádoucí jevy odstraněny, bylo provedeno několik návrhů řešení. Jejich návrh zahrnoval aplikaci mikrometrického šroubu, který by zároveň sloužil jako anoda.

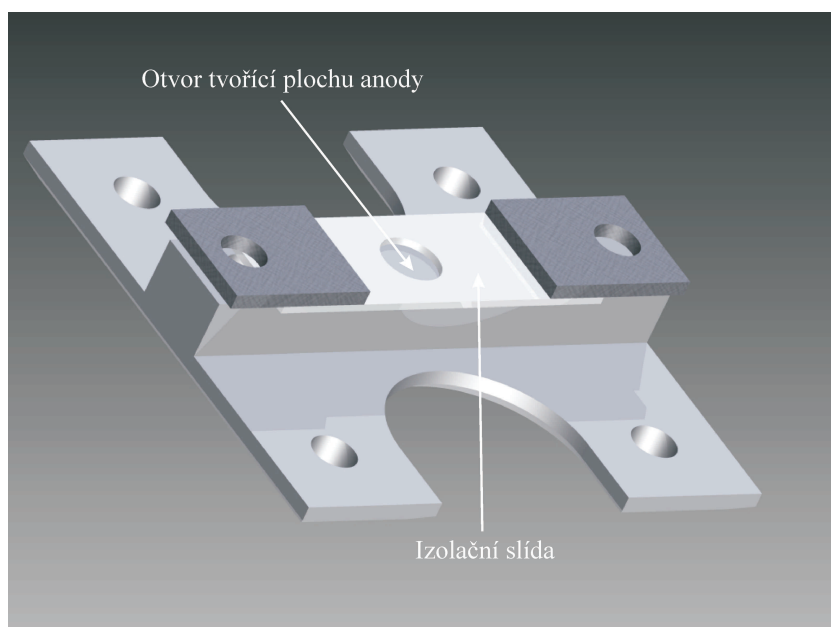


Obr. 3.1: 3D Model aparatury pro měření FEE charakteristiky vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, hrana stojanu má délku 60 cm.

Otočením tohoto šroubu o  $360^\circ$  by se anoda posunula o  $100\ \mu\text{m}$  v  $z$ -ové ose a na konci by byl zúžen na průměr 1 mm (obr. 3.5). Příprava na měření je pak následující. Šroub a katoda by byly spojeny voltmetrem. Otáčením šroubu by se anoda posouvala ke katodě a pomocí multimetru bychom zjistili dotek elektrod. Poté bychom otočili šroubem o otáčku zpět a byla by tak zajištěna vzdálenost  $100\ \mu\text{m}$  mezi elektrodami. Tento návrh ovšem nebyl realizován z důvodů složitosti a nákladnosti výroby šroubu. Další možností provedení bylo vytvoření anody ve formě tyčinky, která je na konci na průměr 1 mm. Příprava na měření je následující. Tyčka se prostrčí dírou

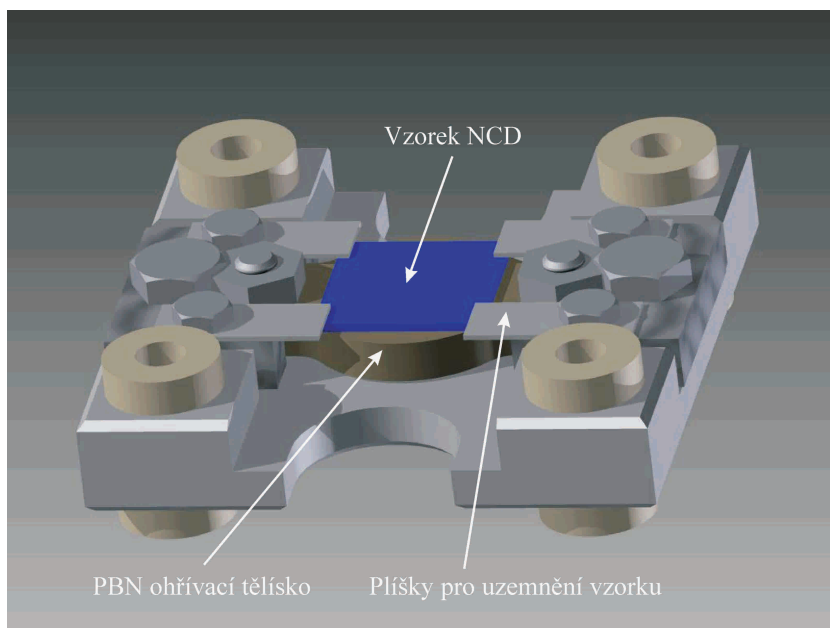


Obr. 3.2: 3D Model měřicí hlavy pro měření FEE charakteristiky vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, čelní strana katody má šířku 34 mm.

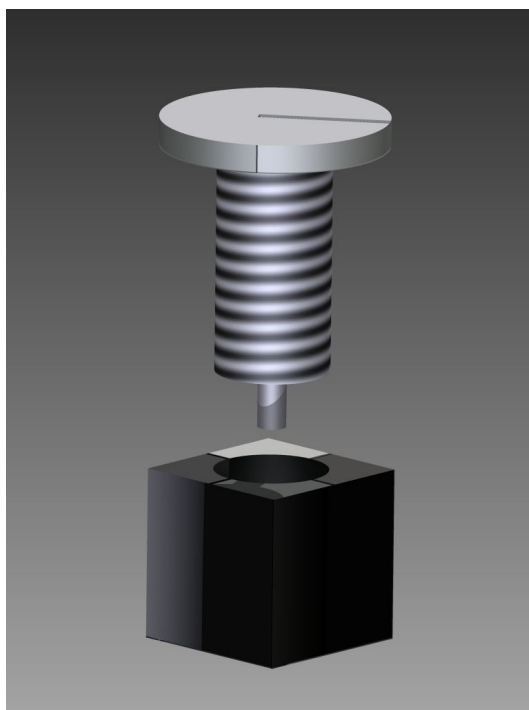


Obr. 3.3: 3D Model původní anody pro měření FEE charakteristiky se slídovou podložkou, vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, šířka anody je 34 mm.

v horní elektrodě a dotkne se katody (povrchu vzorku). Poté se přitáhne šroub na objímce kolem tyčky. Tato objímka je položena na téže straně elektrody. Po zafixování systému mezi objímku a elektrodu vloží distanční plíšek o tloušťce 0,1 mm (obr. 3.6). Druhý způsob provedení byl nakonec realizován.

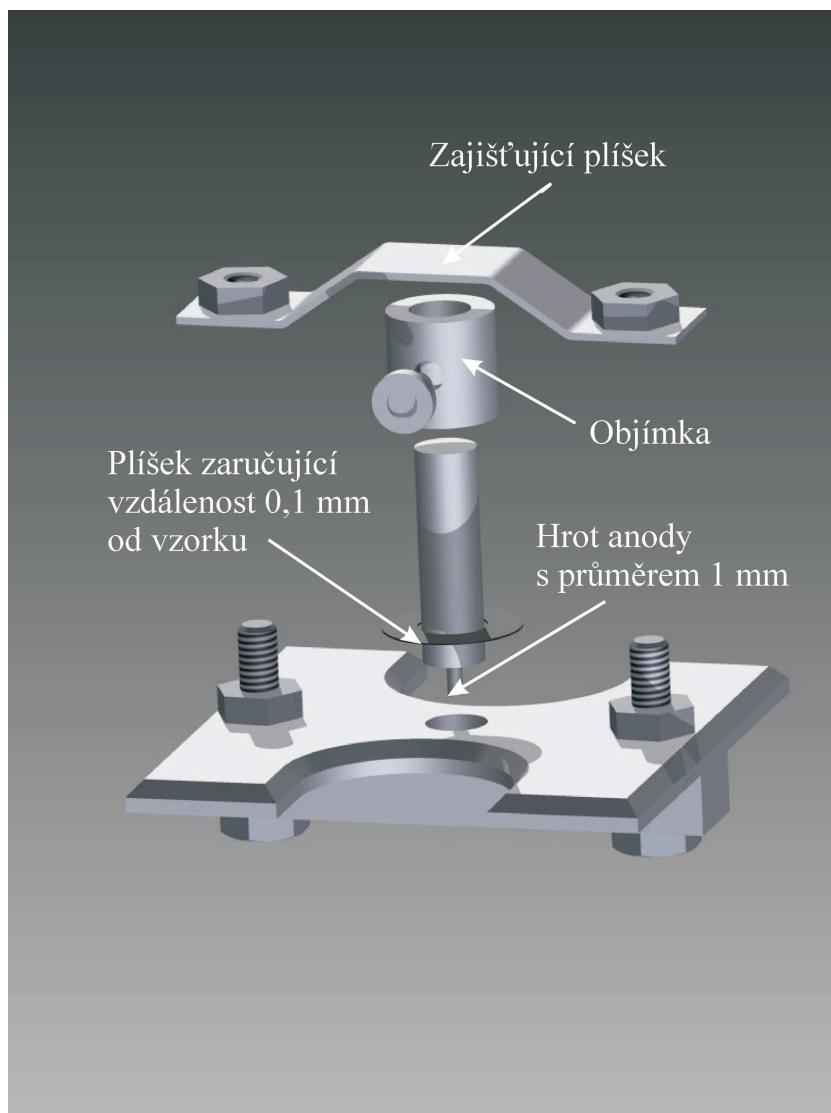


Obr. 3.4: 3D Model katody pro měření FEE charakteristiky vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, šířka katody je 34 mm.



Obr. 3.5: 3D Model mikrometrického šroubu vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, průměr hrotu je 1 mm.





Obr. 3.6: 3D Model navržené anody pro měření FEE charakteristiky vytvořený v programu *Autodesk Inventor*.

## 3.2 Charakteristika studené emise z povrchu NCD

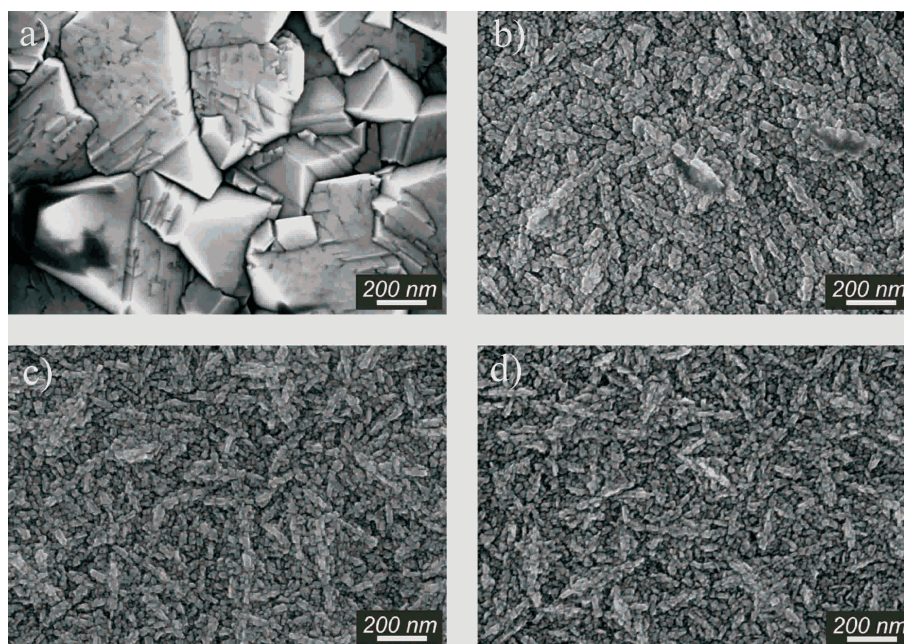
### 3.2.1 Příprava vzorků NCD

NCD byl připraven pomocí metody PLAMWP-CVD. Křemíkové destičky byly nejprve po dobu 15 minut čistěny pomocí ultrazvukové lázně v izopropylalkoholu, poté 10 minut v deionizované vodě a vysušeny pomocí dusíku. Nakonec byly ponořeny do suspenze deionizované vody a UDD prášku v ultrazvukové lázni po dobu 40 minut. Takto připravené vzorky byly vloženy do CVD reaktoru. Tlak uvnitř komory byl 1 nebo 0,1 mbar a teplota vzorku se pohybovala kolem 700 °C. NCD rostl v důsledku vodíku smíchanému s methanem (0,5 – 2,5%) případně s dusíkem

nebo oxidem uhličitým. Různým procentuálním zastoupením  $N_2$  nebo  $CO_2$  se měnila struktura povrchu vzorku. Struktura vzorků byla poté analyzována pomocí metody SEM pro všechny substráty a na obr. 3.7, 3.10, 3.13 jsou zobrazeny struktury studovaných vzorků. Veškeré série vzorků NCD a obrázky jejich struktur byly zhotoveny na Ústavu fyziky Akademie věd České Republiky v Praze.

### 3.2.2 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD dopovaného $N_2$

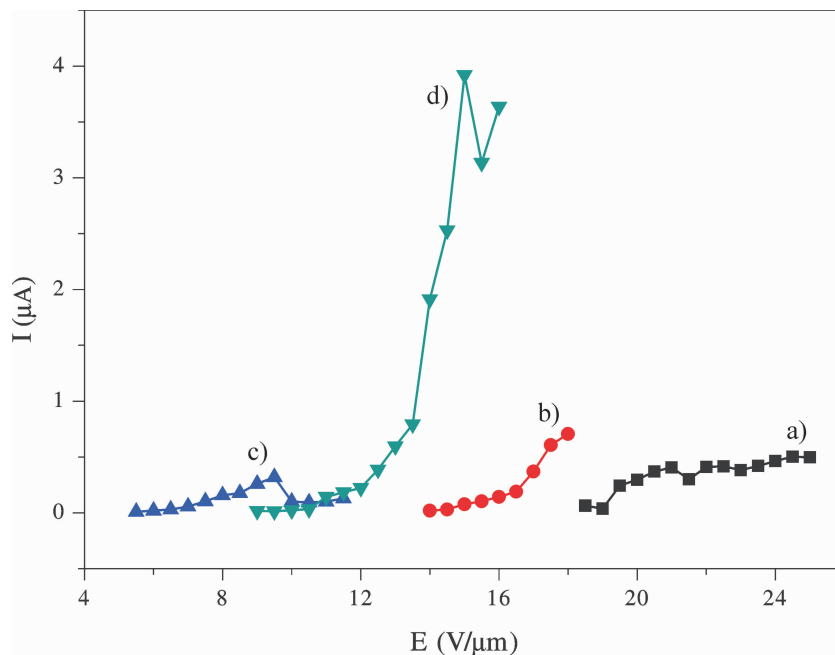
Průběh měření emise elektronů je následující. Přívodem kladného potenciálu na anodu se vytváří napětí mezi elektrodami. To je postupně zvyšováno o hodnotu cca 50 V. Jestliže dochází k emisi, je měřen emisní proud užitím multimetru. Při měření ovšem hodnota emisního proudu rychle přeskakuje, proto jsme náhodně vybrali T51 hodnoty a z nich spočítali průměrnou hodnotu proudu. Veškeré dosavadní měření proběhlo s využitím anody vytvořené izolační vrstvou slídy.



Obr. 3.7: Struktury povrchů NCD na povrchu Si dopované a) 0 %, b) 2 %, c) 4 % d) 6 %  $N_2$  zobrazené metodou SEM.

FEE charakteristika první série vzorků je zobrazena na obr. 3.8. Zde je závislost emisního proudu  $I$  na intenzitě aplikovaného elektrického pole  $E$ . Na ose  $y$  je uveden emisní proud  $I$  a ne hustota emisního proudu  $j$ . Je to z důvodů neznalosti efektivní emisní oblasti  $\alpha$ , která není určena jednoznačně a neodpovídá ploše anody [22].

Tato série NCD byla dopována různou koncentrací  $N_2$ , čímž se měnila jejich morfologie. Je známo, že výstupní práce jakékoli látky závisí nejen na materiálu, ale

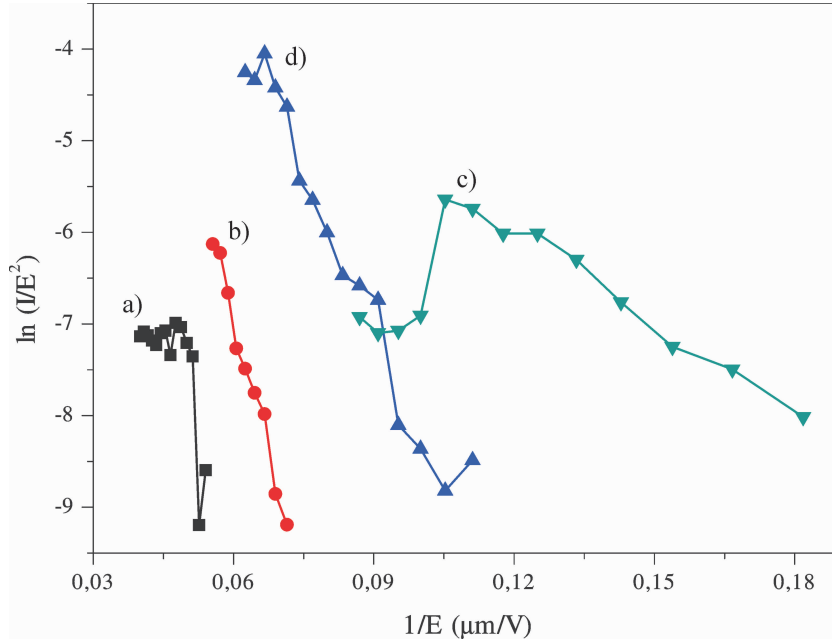


Obr. 3.8: FEE charakteristika vzorků NCD dopovaných a) 0%, b) 2%, c) 4% d) 6%  $N_2$ .

i morfologii povrchů. Ovšem pro nanodiamanty byla zjištěna výstupní práce v rozmezí 4–5 eV [25], která byla používána i pro nanodiamanty s různou morfologií [26]. Proto bylo rozhodnuto používat konstantní hodnotu výstupní práce, 4 nebo 5 eV, pro všechny vzorky NCD s různou koncentrací  $N_2$ , které byly předmětem zkoumání FEE charakteristiky v této práci. Díky známé výstupní práci NCD a konstantám zjištěným měření studené emise jsme schopni určit zbývající 2 faktory ovlivňující FEE charakteristiku. Jsou to oblast efektivní emise  $\alpha$  a koeficient zesílení pole  $\beta$ . Hodnoty nutné pro výpočet  $\alpha$  a  $\beta$  zjistíme z *Fowlerova-Nordheimova* (F-N) grafu 3.9 proložením dat lineární funkcí. Získáme tak sklon  $-b$  a posuv  $\ln(a)$  a z těchto dat spočítáme  $\alpha$  a  $\beta$  (2.42). F-N graf získáme z grafu FEE charakteristiky, pokud vyneseme závislost  $\ln(I/E^2)$  na  $1/E$ . V grafech jsou naměřené hodnoty pospojovány křivkami, které jsou určeny pouze pro vedení oka. Ve všech následujících tabulkách je vypsána nejnižší hodnota intenzity aplikovaného elektrického pole, při níž jsme začali měřit proud emitovaných elektronů z povrchu NCD. Tato hodnota se nazývá Spouštěcí elektrické pole.

Díky hodnotám zobrazeným v tabulce 3.1 a obr. 3.7 můžeme vyvodit následující závěry. Přítomnost atomů dusíku vnáší  $sp^2$  hybridizaci do struktury NCD a snižuje velikost hodnoty spouštěcího elektrického pole<sup>1</sup>. Podle naměřených výsledků však zřejmě neplatí tvrzení, že čím je vyšší koncentrace molekul  $N_2$  ve vzorku, tím je

<sup>1</sup>Hodnota elektrického pole  $E$  při níž se začnou emitovat elektrony z povrchu NCD.



Obr. 3.9: F-N graf vzorků NCD dopovaných a) 0 %, b) 2 %, c) 4 % d) 6 % N<sub>2</sub>.

Vzorek	Spouštěcí el. pole ( $V\mu m^{-1}$ )	$\beta$	$\alpha$ ( $\mu m^2$ )
a)	19,5	6854,28 – 9579,15	$(5,76 – 9,01) \cdot 10^{-11}$
b)	16,5	279,01 – 389,93	$(3,97 – 6,20) \cdot 10^{-3}$
c)	7,5	1704,25 – 2381,76	$(0,96 – 1,50) \cdot 10^{-7}$
d)	11	511,96 – 715,48	$(1,34 – 2,10) \cdot 10^{-4}$

Tab. 3.1: Vypočítané hodnoty  $\alpha$  a  $\beta$  pro jednotlivé vzorky NCD. Hodnoty jsou spočítány pro výstupní práci o velikosti 4 a 5 eV.

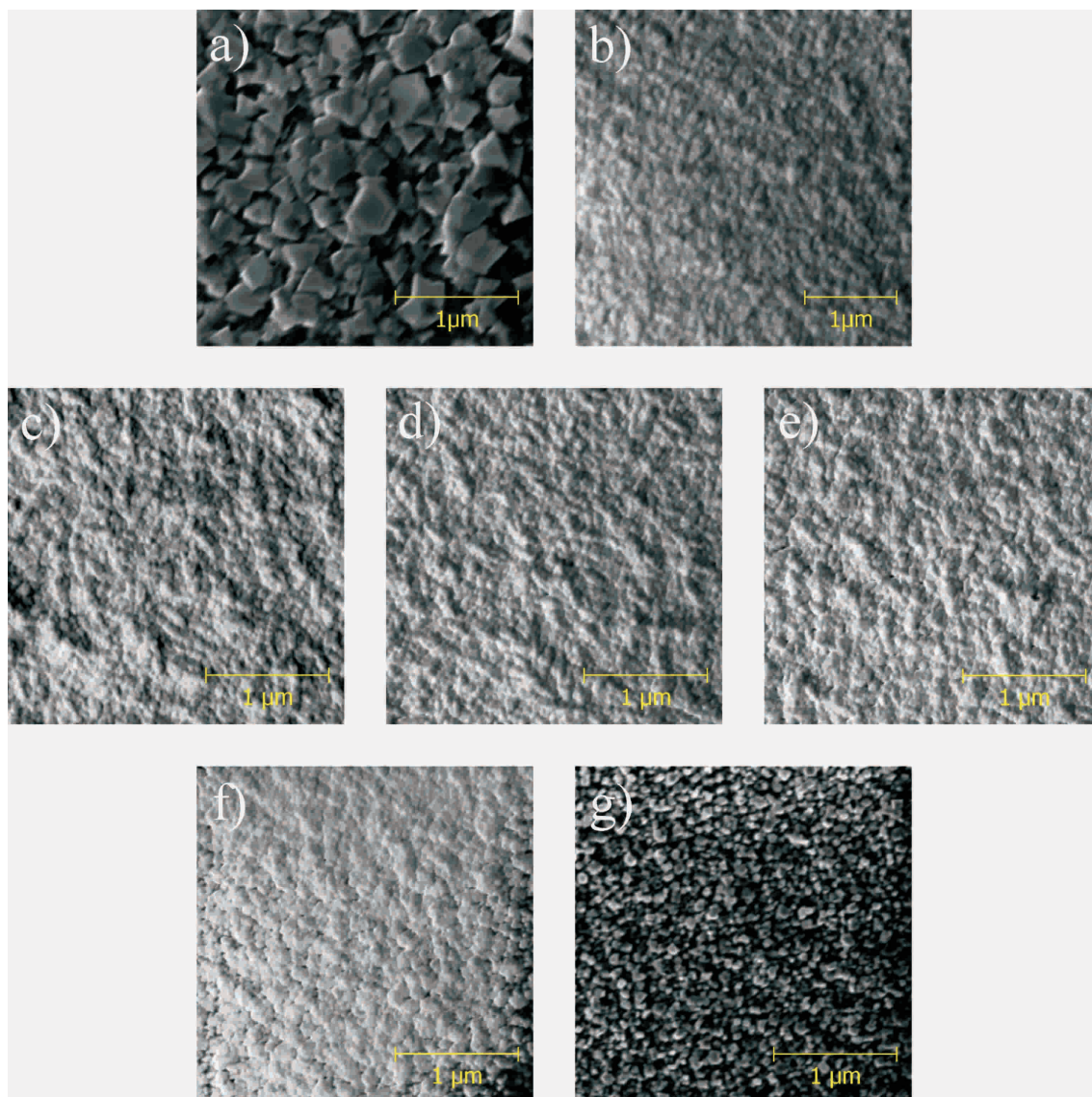
potřeba menší spouštěcí elektrické pole. Koeficient  $\beta$  se zmenšuje vzhledem k nedopovanému vzorku NCD. Je to způsobeno zmenšováním ostrosti a velikosti zrn. Ovšem došlo tím i k zvětšení efektivní emisní plochy  $\alpha$ . Tato vzájemná provázanost (zvýšení  $\alpha$  a snížení  $\beta$ ) je dáno už rov. (2.42). Vzhledem k obr. 3.7 by měly mít všechny dopované vzorky podobné vlastnosti, ale z naměřených hodnot se vzorek c) liší od ostatních vzorků. Tato nepřesnost může být způsobena nedostatečným vakuem během měření, opotřebovanou nebo špatně vyčištěnou izolační slídou, případně špatně upnutým vzorkem<sup>2</sup>. K tomuto vysvětlení se přiklání i skutečnost, že došlo k probití proudu mezi anodou a vzorkem za nízké hodnoty aplikovaného vnějšího pole (pokles emisního proudu v grafu 3.8).

<sup>2</sup>Špatné upevnění je způsobeno tím, že se anoda přikládá shora na vzorek a nemůže být k němu moc přitlačena, aby nedošlo k prasknutí vzorku.



### 3.2.3 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD s 2 % $\text{CH}_4$ dopovaného $\text{N}_2$

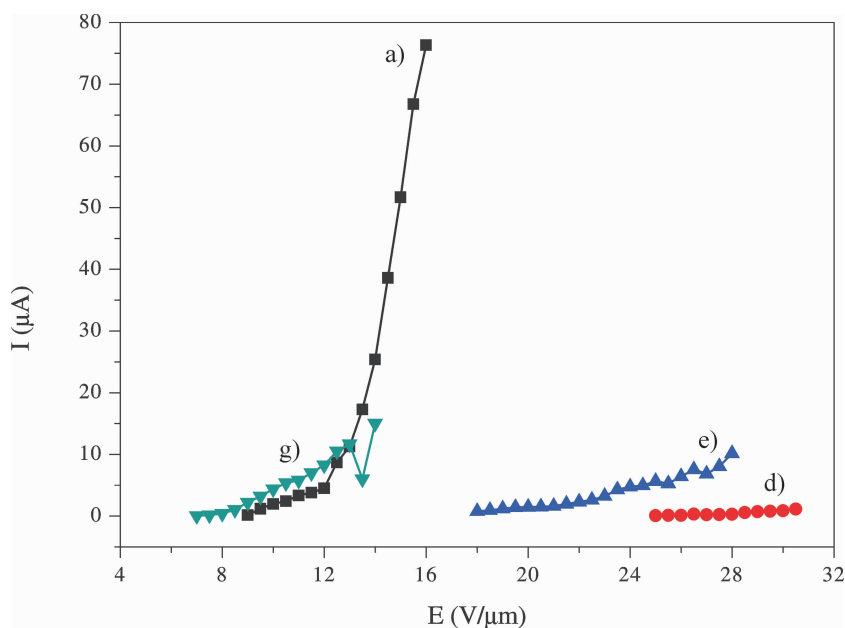
Další dvě série již byly dopovány nejen různou koncentrací dusíku, ale také metanu. Druhá série NCD obsahovala 2 %  $\text{CH}_4$  a různé koncentrace  $\text{N}_2$ .



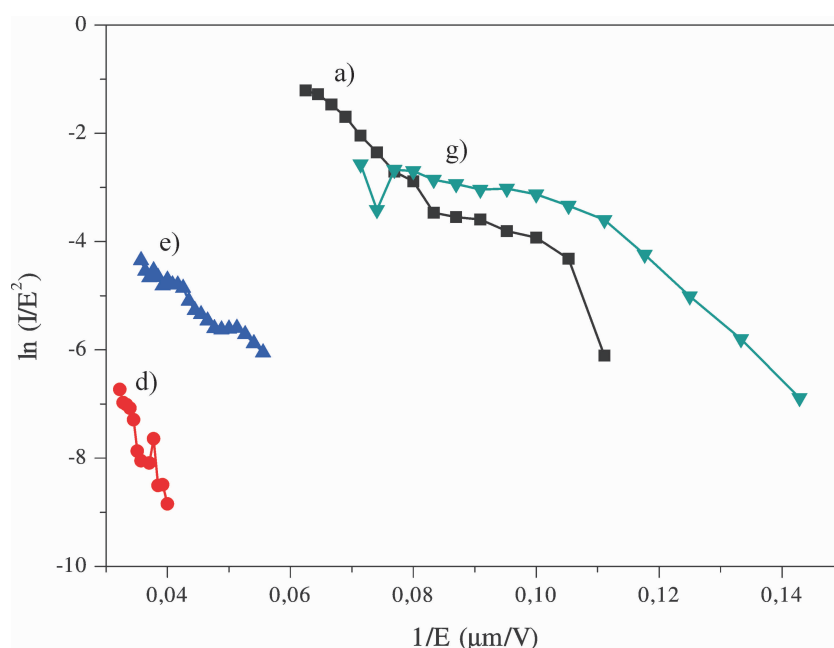
Obr. 3.10: Struktury povrchů NCD na povrchu Si dopované a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1%, d) 2 %, e) 4 %, f) 6 %, g) 10 %  $\text{N}_2$  a 2 %  $\text{CH}_4$  zobrazené metodou SEM.

FEE charakteristika byla měřena stejnou metodou jako v předchozí sekci 3.2.2 a je zobrazena na obr. (3.11). Na obr. (3.12) jejich F-N graf.

Hodnoty zobrazeny v tabulce 3.2 a obr. 3.10 opět vypovídají o následujících závěrech. Přítomnost molekul metanu také vnáší  $\text{sp}^2$  hybridizaci do struktury NCD. Dle měření pomocí metody SEM by měly vzorky s koncentrací 0%  $\text{N}_2$  a) a 10%  $\text{N}_2$



Obr. 3.11: FEE charakteristika vzorků NCD dopovaných a) 0 %, d) 2 %, e) 4 %, g) 10 % N<sub>2</sub> a 2 % CH<sub>4</sub>.



Obr. 3.12: F-N graf vzorků NCD dopovaných a) 0 %, d) 2 %, e) 4 %, g) 10 % N<sub>2</sub> a 2 % CH<sub>4</sub>.

g) vykazovat podobné vlastnosti. Tento závěr i odpovídá naměřeným výsledkům. Koeficient  $\beta$  má větší hodnotu u vzorku g), což je způsobeno větší špičatostí zrn NCD. Vzorky s koncentrací 2% N<sub>2</sub> d) a 4% N<sub>2</sub> e) by měly dle morfologie povrchu taktéž vykazovat vzájemně podobné vlastnosti a koeficient  $\beta$  by měl být menší než

Vzorek	Spouštěcí el. pole ( $V\mu m^{-1}$ )	$\beta$	$\alpha$ ( $\mu m^2$ )
a)	9,5	643,16 – 898,85	$(3,42 – 5,34) \cdot 10^{-4}$
d)	26	218,01 – 304,67	$(1,85 – 2,89) \cdot 10^{-4}$
e)	21	670,91 – 937,63	$(1,17 – 1,82) \cdot 10^{-6}$
g)	8,5	918,15 – 1283,16	$(3,17 – 4,96) \cdot 10^{-5}$

Tab. 3.2: Vypočítané hodnoty  $\alpha$  a  $\beta$  pro jednotlivé vzorky NCD. Hodnoty jsou spočítány pro výstupní práci o velikosti 4 a 5 eV.

u předchozích vzorků. Vzorek b) souhlasí s tímto předpokladem, ovšem e) nikoli. Z tohoto důvodu bych se přikláněl k závěru, že druhý vzorek byl špatně uchycen, čímž by se faktor  $\beta$  zvýšil. Předpokládáme-li správnost měření vzorků a), d), g), můžeme říci, že se zvyšující se koncentrací dusíku se snižuje oblast efektivní emise  $\alpha$ . V tabulce 3.2 ani grafech 3.11, 3.12 nejsou zobrazeny vzorky b), c), f). U nich nedocházelo k emitování elektronů, což může být způsobeno špatným upevněním vzorku. Tím by se tak zvětšila vzdálenost mezi anodou a katodou a potenciál přivedený na anodu by tak vytvářel nedostatečné elektrické pole pro emitování elektronů z povrchu NCD.

### 3.2.4 Výsledky měření FEE charakteristiky vzorků NCD s 5 % $CH_4$ dopovaného $N_2$

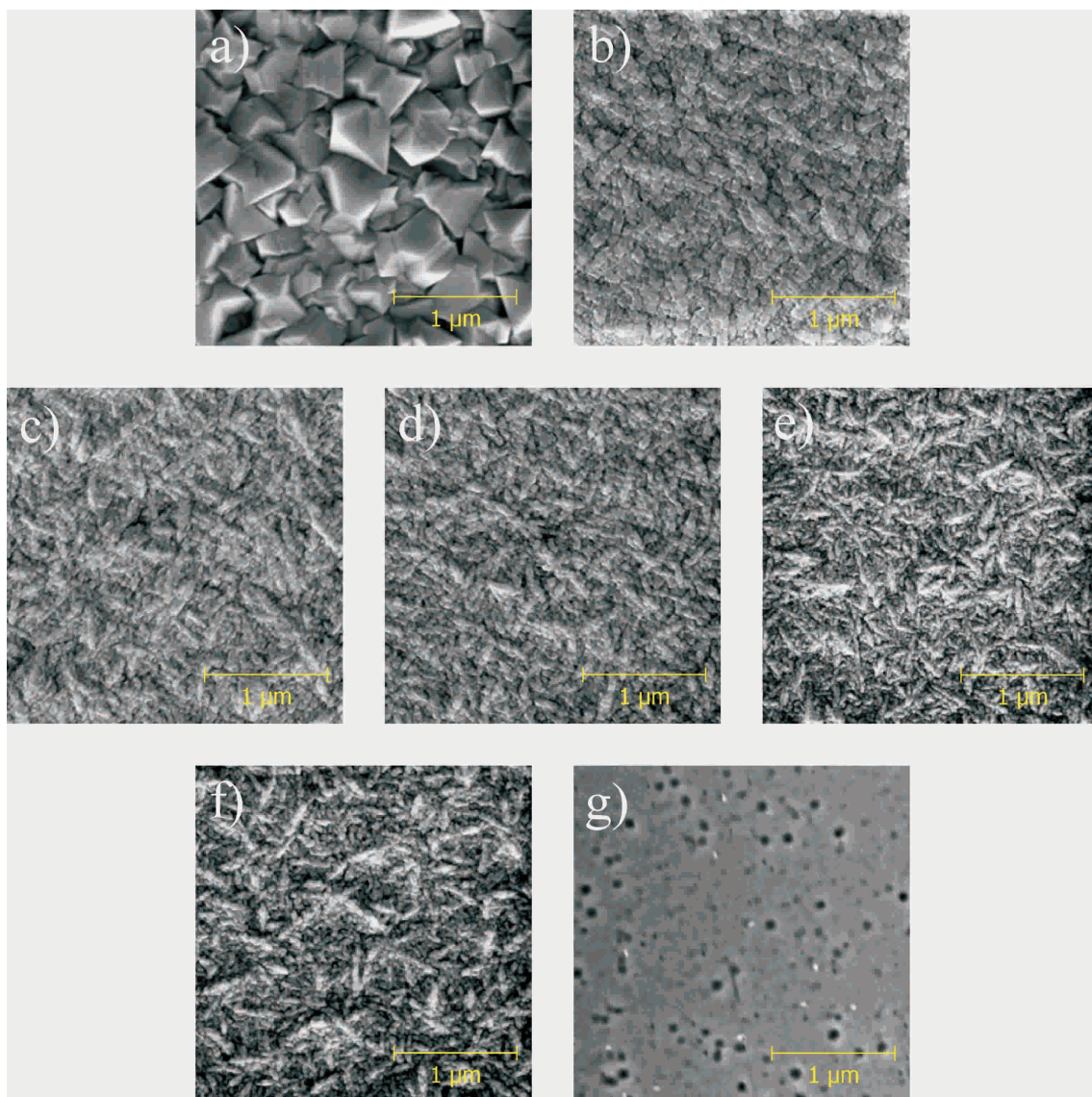
Třetí série NCD obsahovala 5 %  $CH_4$  a různé koncentrace  $N_2$ .

FEE charakteristika byla měřena a je zobrazena na obr. 3.14 a na obr. 3.15 jejich F-N graf.

Vzorek	Spouštěcí el. pole ( $V\mu m^{-1}$ )	$\beta$	$\alpha$ ( $\mu m^2$ )
a)	17	179,96 – 251,50	$(5,49 – 8,58) \cdot 10^0$
b)	14,5	654,13 – 914,17	$(1,99 – 3,11) \cdot 10^{-6}$
c)	10	1564,73 – 2186,78	$(3,80 – 5,95) \cdot 10^{-8}$
d)	12,5	458,65 – 640,99	$(2,10 – 3,28) \cdot 10^{-4}$
e)	4,5	7501,92 – 10484,25	$(1,59 – 2,48) \cdot 10^{-8}$
f)	6,5	2833,80 – 3960,35	$(1,53 – 2,39) \cdot 10^{-7}$

Tab. 3.3: Vypočítané hodnoty  $\alpha$  a  $\beta$  pro jednotlivé vzorky NCD. Hodnoty jsou spočítány pro výstupní práci o velikosti 4 a 5 eV.

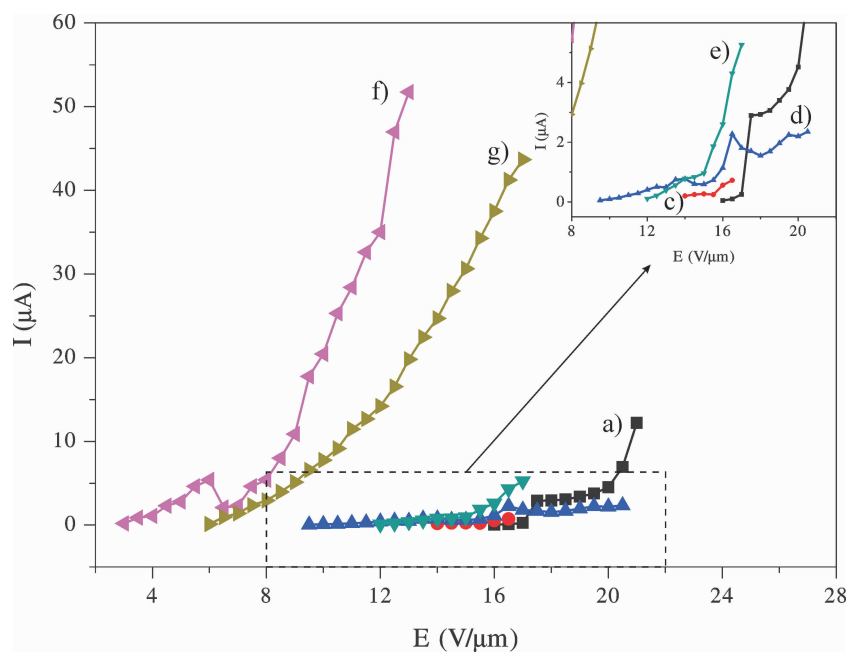
Hodnoty zobrazeny v tabulce 3.3 a obrázky 3.13 opět vypovídají o následujících závěrech. Podle naměřených výsledků bychom mohli říci, že zvýšením koncentrace dusíku na povrchu NCD se sníží hodnota spouštěcího elektrického pole. Koeficient



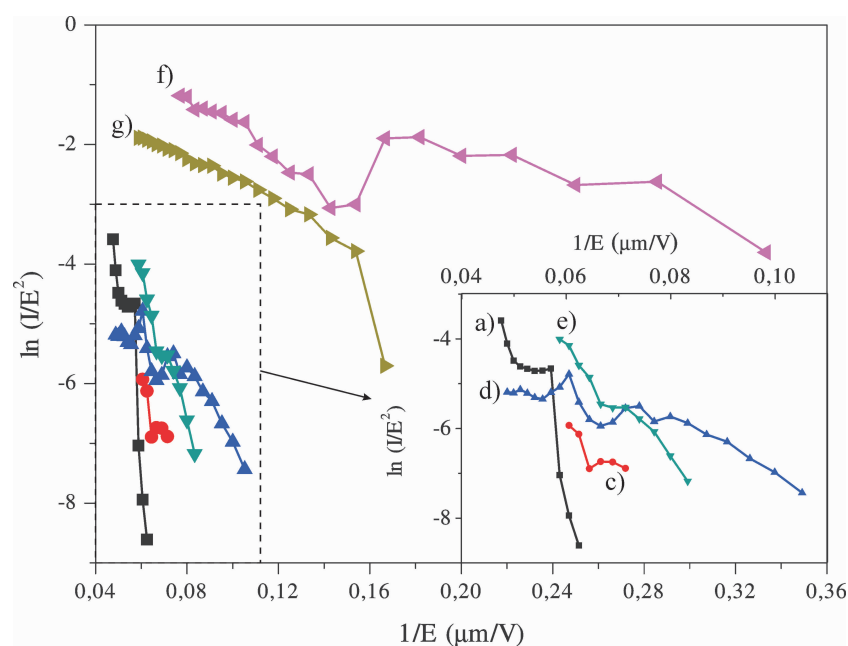
Obr. 3.13: Struktury povrchů NCD na povrchu Si dopované a) 0 %, b) 0,5 %, c) 1 %, d) 2 %, e) 4 %, f) 6 %, g) 10 %  $\text{N}_2$  a 5 %  $\text{CH}_4$  zobrazené metodou SEM.

$\beta$  se zvětšuje vzhledem k nedopovanému vzorku NCD. Jelikož se špičatost vzorků snížila oproti nedopovanému, přikláním se k vysvětlení, že se zvyšující koncentrací  $\text{sp}^2$  bází se zvětšuje počet vodivostních kanálků na povrchu NCD (kap. 2.5). Podle morfologie by vzorky s koncentrací 1 %  $\text{N}_2$  c) a 2 %  $\text{N}_2$  d) měly mít podobné vlastnosti a z hlediska průběhu závislosti emisního proudu na aplikovaném elektrickém poli tomu tak i je. To by mělo platit i pro vzorky s koncentrací 4 %  $\text{N}_2$  e) a 6 %  $\text{N}_2$  f), ale emisní proudy tomu nenasvědčují, což může být způsobeno zvýšenou koncentrací dusíku. U vzorků dopovaných dusíkem i metanem byl pozorován nárůst emisních proudů při překročení určité koncentrace dusíku. Vzorek s koncentrací 0,5 %  $\text{N}_2$  b) nevykazoval žádnou emisivitu, proto jsme jej neuvedli ani v grafech 3.14 a





Obr. 3.14: FEE charakteristika vzorků NCD dopovaných a) 0 %, b) 1 %, c) 2 %, d) 4 %, e) 6 %, f) 10 %  $\text{N}_2$  a 5 %  $\text{CH}_4$ .



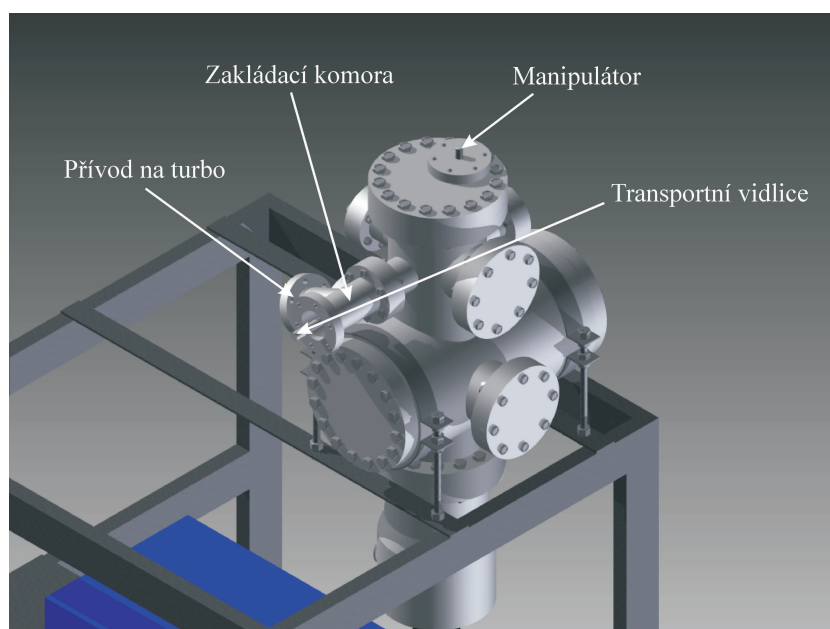
Obr. 3.15: F-N graf vzorků NCD dopovaných a) 0 %, b) 1 %, c) 2 %, d) 4 %, e) 6 %, f) 10 %  $\text{N}_2$  a 5 %  $\text{CH}_4$ .

3.15, ani v tabulce 3.3.

### 3.3 Zakládací komora

Při měření emise elektronů jsme se potýkali s několika problémy (viz 3.1). Jedním z nejdůležitějších problémů bylo zajištění dostatečně nízkého vakua elektrodami. Současný rozměr vakuové komory a hlavně postup samotného měření vyžaduje dlouhou dobu čerpání (cca 7 hod) k dosažení požadovaného vakua ( $p < 10^{-5}$  Pa). Je to způsobeno tím, že s každou výměnou vzorku, musíme celou měřicí hlavu (obr. 3.2) vyndat z vakuové komory, tím ji zavzdušnit a při dalším měření ji musíme opět vyčerpat.

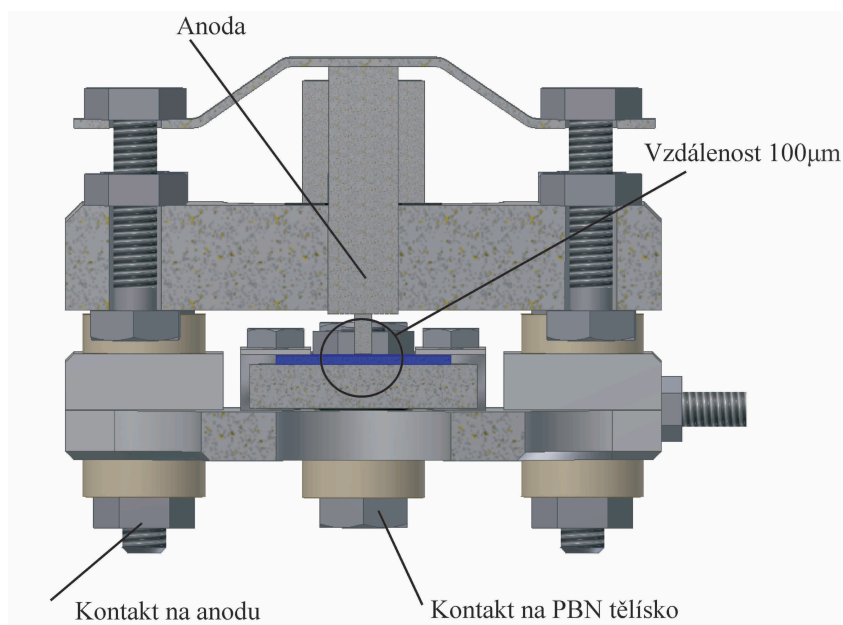
Z důvodů odstranění těchto potíží byla navržena zakládací komora, čímž se výrazně urychlí měření. Při vytváření návrhu této komory bylo využito nynější podoby měřicí hlavy (obr. 3.2). Ta se bude nacházet na boční přírubě v horní části měřicí komory (obr. 3.16).



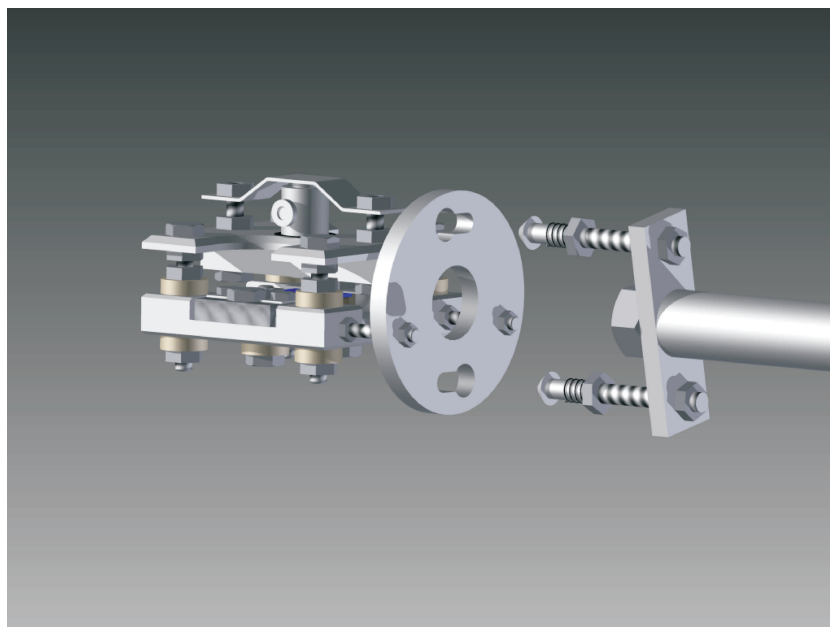
Obr. 3.16: Umístění zakládací komory na vakuové komoře, vnitřní průměr trubky, v níž je transportní vidlice, je 36 mm.

Celé zařízení bude fungovat následovně. Měřený vzorek se uchytí do katody a nad něj je umístěna anoda ve vzdálenosti  $100\ \mu\text{m}$  od povrchu studovaného materiálu (obr. 3.17). Celou tuto měřicí hlavu lze zachytit pomocí bajonetového spoje na transportní vidlici (obr. 3.18) a umístit tak do zakládací komory opatřené ventilem. V zakládací komoře se turbomolekulární vývěvou dosáhne požadovaného tlaku v relativně krátké době. Poté se otevře ventil a měřicí hlava je transportní vidlicí dopravena do vakuové komory, která je vypečená a je zde stabilně udržován nízký tlak ( $p < 10^{-6}$  Pa). Zde se hlava spojí s manipulátorem, na němž jsou permanentně

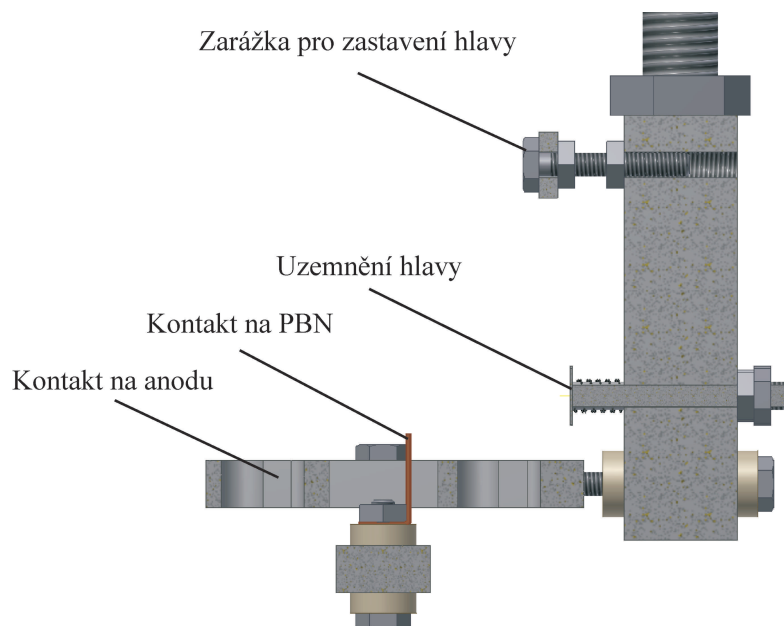
přivedeny elektrické kontakty (obr. 3.19) nutné k měření. Manipulátor se může pohybovat v ose  $z$  v rozsahu 50 mm, což umožní snadné zakládání a uvolňování měřicí hlavy ve vakuové komoře (obr. 3.20).



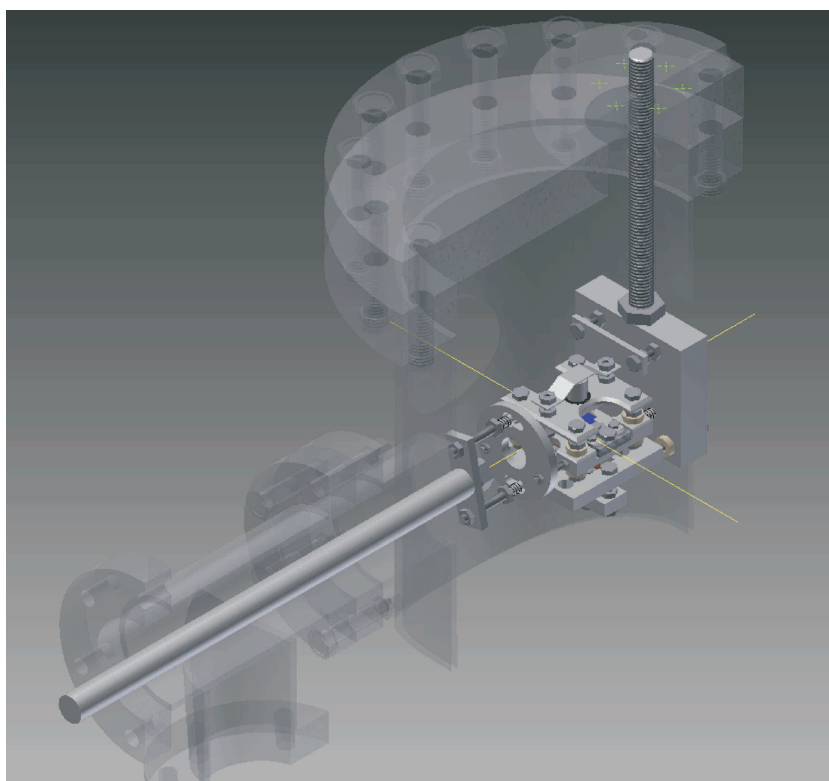
Obr. 3.17: Řez měřicí hlavou vytvořená v programu *Autodesk Inventor*, šířka měřicí hlavy je 34 mm.



Obr. 3.18: Transportní vidlice a měřicí hlava vytvořené v programu *Autodesk Inventor*, rozteč bajonetů na vidlici je 24 mm.



Obr. 3.19: Manipulátor vytvořený v programu *Autodesk Inventor*, výška manipulátoru je 45 mm.



Obr. 3.20: Měřicí hlava a manipulátor ve vakuové komoře.

## 4 ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo prostudovat problematiku studené elektronové emise a následně provést měření emise elektronů, vyvolané silným elektrickým polem, z povrchů NCD. V rámci práce byla provedena rešeršní studie vlastností a výroby NCD. Také byla provedena rešeršní studie na teorie emise elektronů. Pro experimentální studium vlastností elektronové emise byly měřeny vzorky NCD dopovaných různou koncentrací  $N_2$  a  $CH_4$ . Tyto vzorky byly připraveny metodou CVD na Ústavu fyziky Akademie věd České republiky v Praze. Následně byla studována jejich struktura metodou SEM a nakonec měřena charakteristika jejich emisních vlastností. Byla zjištěna závislost struktury NCD na koncentraci dopovaných látek. Velikost zrn a jejich ostrost se zmenšila se zvětšující se koncentrací jak dusíku  $N_2$ , tak metanu  $CH_4$ , čímž se zvětšila oblast efektivní emise. Nejlepší kombinaci emisních vlastností vykazoval vzorek dopovaný pouze 2 %  $CH_4$ , který měl největší emisní plochu a emitoval elektrony při nízké hodnotě elektrického pole. Z důvodů komplikací při přípravě některých vzorků k měření byla navržena a následně provedena inovace na aparatuře navržené Ing. Jindřichem Machem, Ph.D., zaručující zlepšení podmínek během měření. Komplikacemi je míněna velká plocha anody, protože jsme pak nebyli schopni opakovat měření pro stejný vzorek, ale také nepřesnost zakládání vzorku do měřicí hlavy. Díky těmto nesnázím došlo k nepoužitelnosti některých měření. Dalším problémem je dlouhá časová prodleva mezi jednotlivými měřeními, která je způsobena dlouhou dobou čerpání vakuové komory ( $p < 10^{-6}$  Pa). Proto byla v rámci práce rovněž navržena základací komora a manipulátor, umožňující provádět měření bez přerušení vakua.



# LITERATURA

- [1] Elektrostatika: *Wikipedie, otevřená encyklopedie*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Elektrostatika>.
- [2] Carbon: *Wikipedia, the free encyclopedia*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon#Occurrence>.
- [3] Grégr, J.: *Moderní pohled na formy a modifikace uhlíku*. Technická Univerzita v Liberci **2004**.
- [4] Yen, B. K., Schwickert, B. E.: *Origin of low-friction behavior in graphite investigated by surface x-ray diffraction*. IBM Almaden Research Center, San Jose **2004**.
- [5] Uhlík: *Perspektivní materiály*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet4.htm>.
- [6] Sque, S.: *Properties of Diamond*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://www.stevesque.com/diamond/>.
- [7] Typ diamant: *Strukturní typy*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://www.chemi.muni.cz/lobl/Projekt/Projekt.html#5>.
- [8] Choi, W.B. et al.: *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display*. Applied Physics Letters, **1999**, Vol. 75, No. 20, p. 3129-3131.
- [9] Krueger, A.: *The structure and reactivity of nanoscale diamond*. Journal of Materials Chemistry 18, **2008**, p. 1485-1492.
- [10] Cao, L.: *Synthesis of diamond from carbon nanotubes under high pressure and high temperature*. Letters to the Editor, Carbon 39, **2001**, 311-314.
- [11] Metody výroby nanodiamantů: *Aktuality České republiky*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://www.acr.cz/nanomaterialy/nanodiamanty/vyroba-nanodiamantu.html>.
- [12] Chemical vapor deposition: *Wikipedia, the free encyclopedia*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: [http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical\\_vapor\\_deposition](http://en.wikipedia.org/wiki/Chemical_vapor_deposition).
- [13] Schäfer, L. et al.: *The versatility of hot-filament activated chemical vapor deposition*. Thin Solid Films 515, **2006**, 1017-1024.

- [14] Kromka, A. et al.: *Pulsed linear antenna microwave plasma - a step ahead in large area material depositions and surface functionalization*. Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, **2011**.
- [15] Dekker, A. J.: *Solid state physics*. Prentice-hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, **1958**.
- [16] Xianfeng, L.: *Field electron emission from diamond and related films synthesized by plasma enhanced chemical vapor deposition*. Department of Physics and Engineering Physics, University of Saskatchewan, Saskatoon **2006**.
- [17] Halliday, D., Resnick, R., Walker, J.: *Část 3: Elektřina a magnetismus*. VUTUM, Brno, **2011**, ISBN 80-214-1868-0.
- [18] Richardson, O. W.: *Thermionic phenomena and the laws which govern them*. Nobel Lecture, **1929**.
- [19] Nordheim, L. W.: *The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electron by Metals*. Proceeding of the Royal Society of London, series A, Vol. 121, **1928**, 626-639.
- [20] Gongpu, Z.: *Fabrication, Structure, and Electron Emission of single Carbon Nanotubes*. Department of Physics and Astronomy, University of North Carolina, Chapel Hill **2006**.
- [21] Fowler, R. H., Nordheim, L.: *Electron Emission in Intense Electric Fields*. Proceeding of the Royal Society of London, series A, Vol. 119, No. 781 **1928**, 173-181.
- [22] Xu, N. S., Lantham, R. V., Tzeng, Y.: *Field-dependence of the area-density of „cold“ electron emission sites on broad area CVD diamond films*. Electronics Letters, Vol. 29, No. 18 **1993**, 1596-1597.
- [23] Tareq, O.: *Fowler Nordheim Plot Simulations (F-N Plot)*[online]. [cit. 2013-05-20]. Dostupný z WWW: <http://obaej.blogspot.cz/2011/06/fowler-nordheim-plot-simulations-f-n.html>.
- [24] Paschen's law: *Wikipedia, the free encyclopedia*[online]. [cit. 2013-05-21]. Dostupný z WWW: [http://en.wikipedia.org/wiki/Paschen's\\_law](http://en.wikipedia.org/wiki/Paschen's_law).
- [25] Mackie, W. A., Pumlee, J. E., Bell, A. E.: *Work function measurement of diamond film surfaces*. Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 14, No. 3, **1996**, 2041-2045.



- [26] Weide, J., Nemanich, R. J.: *Schottky barrier height and negative electron affinity of titanium (111) diamond*. Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 10, No. 4, **1992**, 1941-1943.
- [27] Earhart, R. F., Philosophical Magazine, Vol. 1, **1901**, 147.
- [28] Millikan, R. A., Lauritsen, C. C.: *Relations of field-currents to thermionic-currents*. Physics: Millikan and Lauritsen, Vol. 14, **1928**, 45-49.



# PŘÍLOHY

## Přílohy na CD

- BP-Piastek.pdf - elektronická verze bakalářské práce. Zdrojový kód systému L<sup>A</sup>T<sub>E</sub>X .
- Kompletní výkresová dokumentace.